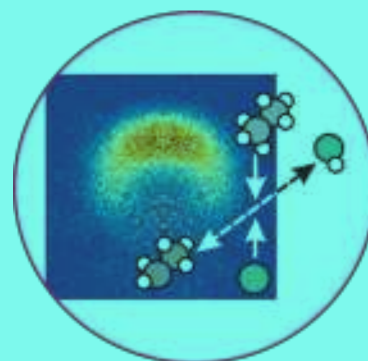
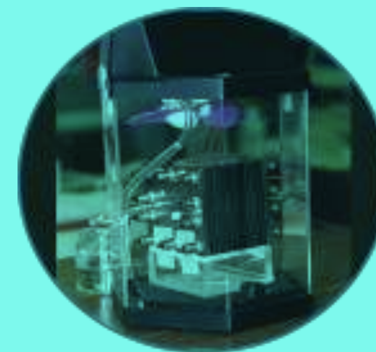
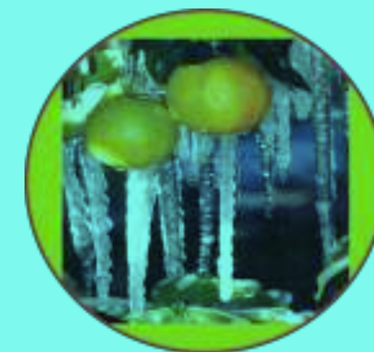
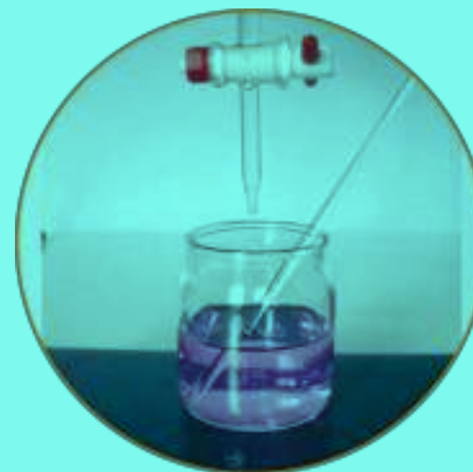
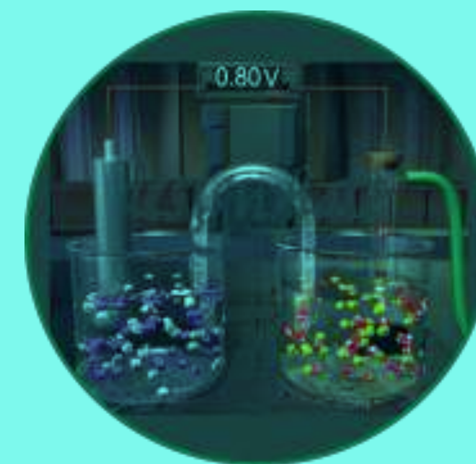
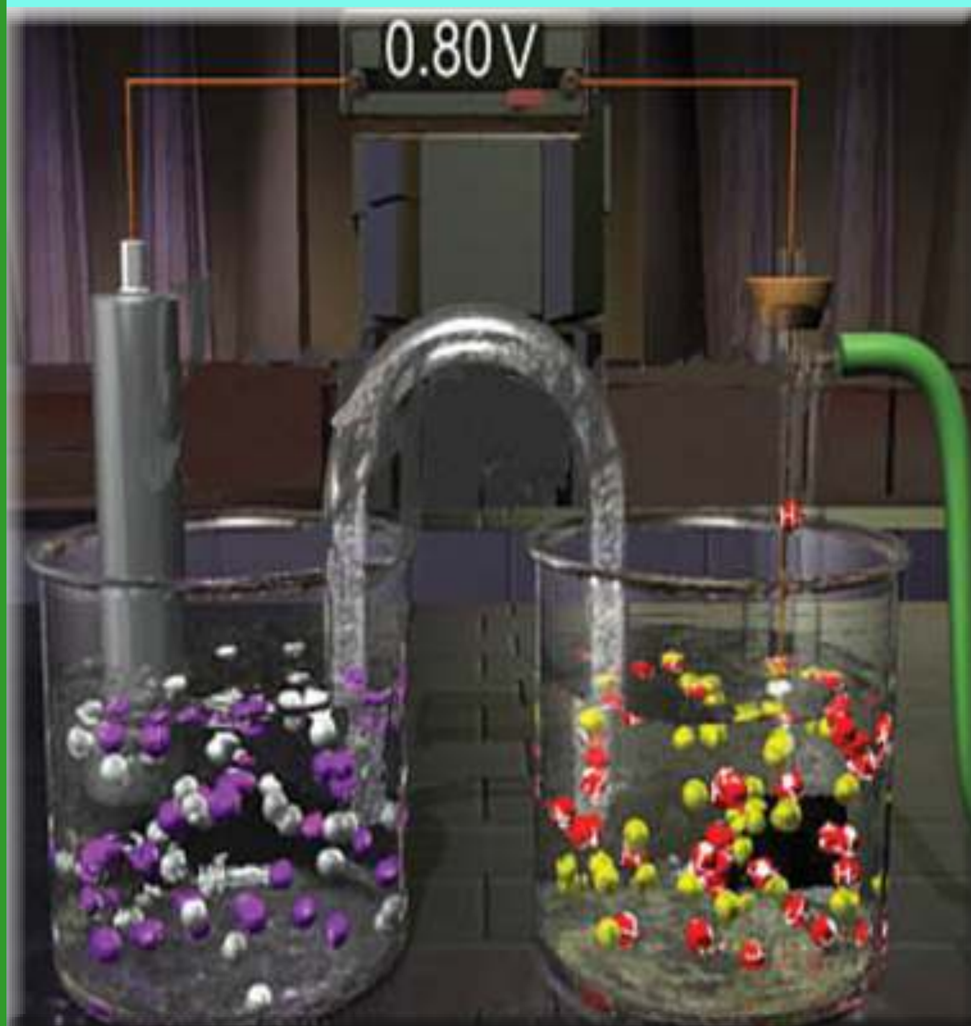
وزارت معارف

کیمیا

صنف ۱۱

کیمیا صنف ۱۱



سال چاپ:۱۳۹۸ هـ. ش



سرود ملی

دا وطن افغانستان دی
کور د سولې کور د تورې
دا وطن د ټولو کور دی
د پښتون او هزاره وو
ورسره عرب، گوجر دي
براهوي دي، قزلباش دي
دا هېواد به تل ځلیږي
په سینه کې د آسیا به
نوم د حق مو دی رهبر

دا عزت د هر افغان دی
هر بچی یې قهرمان دی
د بلوڅو د ازبکو
د ترکمنو د تاجکو
پامیریان، نورستانیان
هم ایماق، هم پشه یان
لکه لمر پر شنه آسمان
لکه زړه وي جاویدان
وایو الله اکبر وایو الله اکبر

بسم الله الرحمن الرحیم



کیمیا

صنف یازدهم

سال چاپ: ۱۳۹۸ هـ . ش.

مشخصات کتاب

مضمون: کیمیا

مؤلفان: گروه مؤلفان کتاب‌های درسی دیپارتمنت کیمیا نصاب تعلیمی

ویراستاران: اعضای دیپارتمنت ویراستاری و ایدیت زبان دری

صنف: یازدهم

زبان متن: دری

انکشاف دهنده: ریاست عمومی انکشاف نصاب تعلیمی و تالیف کتب درسی

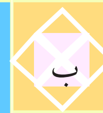
ناشر: ریاست ارتباط و آگاهی عامهٔ وزارت معارف

سال چاپ: ۱۳۹۸ هجری شمسی

مکان چاپ: کابل

چاپخانه:

ایمیل آدرس: curriculum@moe.gov.af



پیام وزیر معارف

اقرأ باسم ربک

سپاس و حمد بیکران آفریدگار یکتایی را که بر ما هستی بخشید و ما را از نعمت بزرگ خواندن و نوشتن برخوردار ساخت، و درود بی‌پایان بر رسول خاتم- حضرت محمد مصطفی ﷺ که نخستین پیام الهی بر ایشان «خواندن» است.

چنانچه بر همه‌گان هویداست، سال ۱۳۹۷ خورشیدی، به نام سال معارف مسمی گردید. بدین ملحوظ نظام تعلیم و تربیت در کشور عزیز ما شاهد تحولات و تغییرات بنیادینی در عرصه‌های مختلف خواهد بود؛ معلم، متعلم، کتاب، مکتب، اداره و شوراهای والدین، از عناصر شش‌گانه و اساسی نظام معارف افغانستان به شمار می‌روند که در توسعه و انکشاف آموزش و پرورش کشور نقش مهمی را ایفا می‌نمایند. در چنین برهه سرنوشت‌ساز، رهبری و خانوادۀ بزرگ معارف افغانستان، متعهد به ایجاد تحول بنیادی در روند رشد و توسعه نظام معاصر تعلیم و تربیت کشور می‌باشد.

از همین‌رو، اصلاح و انکشاف نصاب تعلیمی از اولویت‌های مهم وزارت معارف پنداشته می‌شود. در همین راستا، توجه به کیفیت، محتوا و فرایند توزیع کتاب‌های درسی در مکاتب، مدارس و سایر نهادهای تعلیمی دولتی و خصوصی در صدر برنامه‌های وزارت معارف قرار دارد. ما باور داریم، بدون داشتن کتاب درسی باکیفیت، به اهداف پایدار تعلیمی در کشور دست نخواهیم یافت.

برای دستیابی به اهداف ذکرشده و نیل به یک نظام آموزشی کارآمد، از آموزگاران و مدرسان دلسوز و مدیران فرهیخته به‌عنوان تربیت کننده‌گان نسل آینده، در سراسر کشور احترامانه تقاضا می‌گردد تا در روند آموزش این کتاب درسی و انتقال محتوای آن به فرزندان عزیز ما، از هر نوع تلاشی دریغ نورزیده و در تربیت و پرورش نسل فعال و آگاه با ارزش‌های دینی، ملی و تفکر انتقادی بکوشند. هر روز علاوه بر تجدید تعهد و حس مسؤولیت پذیری، با این نیت تدریس راآغاز کنند، که در آیندۀ نزدیک شاگردان عزیز، شهروندان مؤثر، متمدن و معماران افغانستان توسعه یافته و شکوفا خواهند شد.

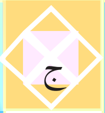
همچنین از دانش آموزان خوب و دوست داشتنی به مثابه ارزشمندترین سرمایه‌های فردای کشور می‌خواهم تا از فرصت‌ها غافل نبوده و در کمال ادب، احترام و البته کنجکاوی علمی از درس معلمان گرامی استفادۀ بهتر کنند و خوشه چین دانش و علم استادان گرامی خود باشند.

در پایان، از تمام کارشناسان آموزشی، دانشمندان تعلیم و تربیت و همکاران فنی بخش نصاب تعلیمی کشور که در تهیه و تدوین این کتاب درسی مجدانه شبانه روز تلاش نمودند، ابراز قدردانی کرده و از بارگاه الهی برای آن‌ها در این راه مقدس و انسان‌ساز موفقیت استدعا دارم.

با آرزوی دستیابی به یک نظام معارف معیاری و توسعه یافته، و نیل به یک افغانستان آباد و مترقی دارای شهروندان آزاد، آگاه و مرفه.

دکتور محمد میرویس بلخی

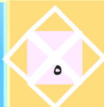
وزیر معارف



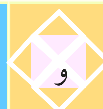
فهرست عناوین

عنوان	صفحه

عنوان	صفحه



عنوان	صفحه
۸ –۱ : پیل های الکترولیتیکی	۱۴۷
۸ –۲ : الکترولیز مذابهٔ نمک طعام	۱۴۸
۸ –۳ : تعاملات الکترولیز در محیط‌های آبی	۱۴۹
۸ – ۴ : الکترولیز نمک طعام	۱۵۱
۸ –۵ : الکترولیز محلول سلفوریک اسید	۱۵۲
۸ –۶ : ملمع کاری و محافظت کتودهای فلزی زیرزمینی	۱۵۶
۸ –۷: قانون مقداری الکترولیز یا قانون فارادی	۱۵۷
۸ –۸: تخلیص، استخراج و تولید فلزات	۱۵۷
خلاصهٔ فصل هشتم	۱۵۹
تمرین فصل هشتم	۱۶۰
فصل نهم: فلزات	**۱۶۲**
۹ –۱ : طریقهٔ بدست آوردن فلزات	۱۶۳
۹ –۲ : فلزات گروپ اول اصلی	۱۶۶
۹– ۳: عناصر گروپ II اصلی (عناصر القلی زمینی)	۱۷۱
۹–۴: عناصر گروپ III اصلی	۱۷۶
۹ –۵ : فلزات انتقالی (Transitional metals)	۱۸۱
خلاصهٔ فصل نهم	۱۸۹
تمرین فصل نهم	۱۸۹
فصل دهم: غیر فلزات	**۱۹۱**
۱۰ –۱ :خصوصیات خاص عناصر غیر فلزی	۱۹۲
۱۰ –۲ : عناصر گروپ VII اصلی	۱۹۲
۱۰ –۳ : عناصر گروپ VIA جدول دوره‌یی	۲۰۱
۱۰ – ۴ : عناصر گروپ VA جدول دوره‌یی	۲۱۱
۱۰–۵ : عناصر گروپ IVA	۲۱۶
خلاصهٔ فصل دهم	۲۲۰
تمرین فصل دهم	۲۲۱
فصل یازدهم: عناصر شبه فلزات	**۲۲۲**
۱۱– ۲ : خواص و ساختمان عناصر شبه فلزات	۲۲۳
۱۱ – ۲ : عنصر بورون	۲۲۳
۱۱– ۲ –۱ : مرکبات بورون	۲۲۴
۱۱–۲–۲: عنصر سلیکان	۲۲۷
خلاصهٔ فصل یازدهم	۲۳۲
تمرین فصل یازدهم	۲۳۳
مآخذ	۲۳۴



مقدمه

مبالغه نخواهد بود که اگر گفته شود: علم کیمیا در صنعت امروزی نقش اساسی را بازی نموده و از اهمیت خاصی بر خوردار است. از همین رو در این کتاب صنف یازدهم بخش‌های مهم کیمیا را گنجانیدیم که هدف اساسی آن آماده ساختن شاگردان برای فراگیری بخش‌های مختلف کیمیا بوده و بیشتر شاگردان را در عرصهٔ فراگیری علوم طبی و صنعتی معاصر کمک می‌نماید.

این کتاب مشتمل یازده فصل است که فصل اول آن در مورد محلول‌ها معلومات ارائه داشته، تعریف، انواع و اندازه گیری غلظت محلول‌ها را توضیح می‌دارد.

فصل دوم خواص محلول‌ها را توضیح نموده و راجع به خواص کولیگاتیف محلول، محلول‌های الکترولیت، غیر الکترولیت، الکترولیت قوی و ضعیف را توضیح می‌نماید. فصل سوم در مورد سرعت تعاملات کیمیاوی بحث نموده، تأثیر شرایط و غلظت مواد تعامل کننده را توضیح نموده و هم نقش کتلست‌ها را در سرعت تعاملات کیمیای بیان می‌دارد.

فصل چهارم در مورد تعامل کیمیاوی معلومات داده و راجع به عوامل موثر در تعادل و محاسبات در تعادل معلومات می‌دهد. فصل پنجم محلول‌های آبی تیزاب‌ها و القلی‌ها و تعریف آن‌ها را توضیح می کند و راجع به خواص، pH، قوت و ثابت‌های تفکیک آن‌ها معلومات می‌دهد.

فصل ششم در مورد تعاملات تیزاب‌ها و القلی‌ها معلومات ارائه داشته و عیار سازی را توضیح می‌دارد.

فصل هفتم تولید برق را در تعاملات کیمیاوی ارائه داشته و چگونه گی تعاملات ریدوکس را با انواع پیل‌های برقی ارائه می کند.

فصل هشتم الکترولیزهای الکترولیتیکی را معرفی و توضیح می‌دارد.

فصل نهم فلزات، فصل دهم غیر فلزات و فصل یازدهم شبه فلزات را توضیح نموده و به ترتیب عناصر فلزی، غیر فلزی و شبه فلزی را ارایه می کنند.

در اخیر هر فصل خلاصه و سؤالات حل ناشده تحریر گردیده تا با مطالعهٔ خلاصهٔ فصل‌ها شاگردان درس را مرور نموده و حل سؤالات آن در آموزش شاگردان مثمر واقع می گردد.

محلول‌ها

در محیط و ماحول ما انواع مختلف مواد موجود است که به حالت جامد، مایع وگاز بوده و به اشکال مختلف ملاحظه می گردند، بعضی از آن‌ها مواد خالص وعدۀ دیگر مخلوطها اند؛ به طور مثال: بوره یک مادۀ خالص است؛ مگر وقتی که بوره با ریگ یکجا شود، در آن صورت مخلوط را تشکیل می‌دهد، به همین شیوه، از یک جاساختن بوره وآب نیز یک مخلوط تشکیل می گردد؛ لیکن این دو مخلوط از همدیگر فرق دارند. در مخلوط ریگ و بوره اجزای مخلوط به طور مساویانه در تمام قسمت‌ها به ملاحظه نه رسیده، این نوع مخلوطها به نام مخلوطهای غیر متجانس یاد می گردند. از حل ساختن بوره در آب مخلوطی به وجود می آید که در آن مالیکول‌های بوره در بین مالیکول‌های آب قرار گرفته و یک مخلوطی را تشکیل داده است که اجزای آن در تمام قسمت‌ها یکسان ومساویانه تقسیم شده اند. این نوع مخلوطها نوع مخلوطهای متجانس بوده و محلول‌ها نامیده می‌شوند. مخلوط متجانس دو و یا زیاد تر از دو ماده محلول بوده که یک فاز را تشکیل می‌دهند.

چطور فرق بین محلول‌های غلیظ و رقیق را کرده می‌توانیم؟ فرق بین محلول‌های مشبوع، غیر مشبوع و مابالا مشبوع چه است؟ چه طور غلظت محلول‌ها اندازه می‌شود؟ به همچو سؤال‌ها در این فصل جواب ارائه می گردد.

۱ - ۱: تعریف مخلوط

یکجا شدن دو یا چند نوع ماده به یک نسبت غیر معین و کیفی طوری که عمل متقابل مطلق کیمیاوی بین آن‌ها به مشاهده نرسد، عبارت از مخلوط (Mixture) است؛به طورمثال: مخلوط کشمش و نخود، ماش و برنج، الکول و آب، بوره و آب وغیره نوعی از مخلوط‌ها اند.
مخلوط‌ها دو نوع اند که عبارت از مخلوط‌های متجانس (Homogen) و مخلوط‌های غیر متجانس (Hetrogen) می‌باشد.

مخلوط‌های غیر متجانس (Hetrogen)

مخلوط غیر متجانس نوعی از مخلوط‌های اند که نسبت اجزای آن در تمام قسمت‌های سیستم شان یکسان و مساویانه موجود نبوده، هر قسمت آن‌ها دارای خواص فزیکی و کیمیاوی مختلف می‌باشد.



شکل (1 – 1): مخلوط سلفر وبرادهٔ آهن

مخلوط متجا نس (Homogen)

نوعی از مخلوط‌هایی اند که اجزای تشکیل دهنده آن‌ها در تمام قسمت‌های سیستم مخلوطی مساویانه و یکسان تقسیم گردیده ودر یک فاز قرار داشته باشند؛ به طور مثال: مخلوط نمک و آب، الکول و آب وغیره. مخلوط‌های متجانس را به نام محلول‌ها (Solutiones) یاد می کنند:

فاز(Phase)

عبارت از آن قسمت سیستم است که از قسمت‌های دیگر سیستم توسط یک سطح قابل دید مجزا گردیده و تمام قسمت‌های آن دارای عین خواص کیمیاوی و فزیکی بوده باشد.

کامپننت(Component): اجزای تشکیل دهندهٔ سیستم را به نام کامپننت یاد می‌نمایند.

محلول سیستم متجانس دو ویا چند ماده بوده که نسبت اجزای تشکیل دهنده آن تا سرحد معین تغیر پذ یر باشد. به صورت عموم محلول‌ها از دو قسمت « ماده منحله Solutes و محلل Solvent » تشکیل گردیده اند:

Solution=Solute+ Solvent

حل کننده + حل شونده = محلول

برای مشاهده فرق این دو نوع مخلوط متجانس وغیر متجانس فعالیت زیر را انجام می‌دهیم:



فعالیت

انواع مخلوط‌ها

سامان و مواد: بیکر 150 ملی لیتره چهار عدد، گل رس، محلول نوشابهٔ رنگه، روغن ومیلهٔ شیشه یی.

طرز العمل:

1 - چهار مخلوط مختلف را در چهار بیکر جداگانه تهیه کنید. هر کدام باید در حدود 100mL آب و یکی از مواد زیر را دارا باشد:

الف - 1g NaCl

ب - 2.5g گل رس

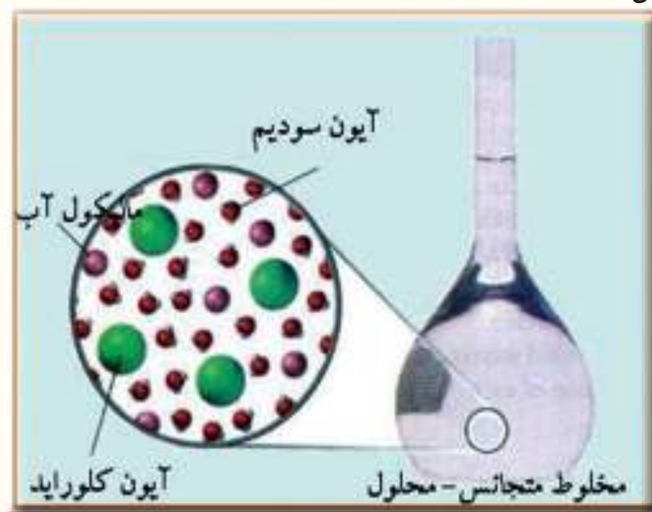
ج - $10mL$ نوشابهٔ رنگه

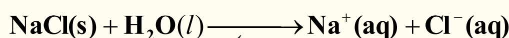
د - $10mL$ روغن

2 - هر مخلوط را با میلهٔ شیشه یی شور داده و مشخصات آن‌ها را مشاهده کنید.

3 -کدام یکی از مخلوط‌های بالا متجانس اند؟

از فعالیت بالا واضح است که محلول NaCl در آب مخلوط متجانس را تشکیل می‌دهد؛ بنابراین محلول‌ها عبارت از مخلوط‌های متجانس اند.




شکل 1 –2: محلول نمک طعام و انتشار آیون‌ها و مالیکول‌های آب در تمام قسمت‌های محلول

چطور از حل شدن NaCl در آب مخلوط متجانس تشکیل می‌شود؟

اگر کرستل‌های سودیم کلوراید (NaCl) در یک گیلاس آب علاوه شود، نمک طعام حل خواهد گردید، در این صورت NaCl در آب حل شده محلول حاصل می‌گردد. انحلالیت بدین معنا است که NaCl قابلیت حل شدن را دارد. وقتی که NaCl در آب حل گردد، چه حاصل خواهد شد؟

کرستل‌های NaCl به تدریج غایب شده و آیون های Na^+ و Cl^- از سطح کرستل‌ها تجرید و با مالیکول‌های آب متحد شده و اطراف آن‌ها را مالیکول‌های آب احاطه می‌نماید:

$$NaCl(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

در این صورت تمام آیون‌های سودیم و کلوراید به صورت مساویانه در بین مالیکول‌های آب قرار می گیرد (شکل 1 –2) که ذایقه محلول حاصله در تمام قسمت آن یکسان است. تمام کرستل‌های NaCl از بین می‌روند، همچو مخلوط‌های متجانس دو و زیاده از دو ماده را که در یک فاز واقع

باشند، به نام محلول یاد می کنند. در یک محلول، اتوم ها، مالیکول‌ها و آیون‌ها کاملاً از یک دیگر تجرید می گردند.

۱ - ۲: اجزای محلول

محلول‌هابرخلاف مرکبات خالص کیمیاوی می‌توانند به غلظت‌های مختلف ساخته شوند؛ پس باید مقادیر نسبی مواد در محلول تعیین گردد. در یک محلول سادهٔ آب و بوره، ذرات یک ماده در ذرات مادهٔ دیگربه صورت متجانس مخلوط می گردند. محیط حل کننده در یک محلول به نام محلل و مادهٔ حل شونده در محلول به نام مادهٔ منحله یاد می‌شود. به صورت عموم مقدار مادهٔ حل شونده نظر به مادهٔ حل کننده (محلل) کمتر می‌باشد.

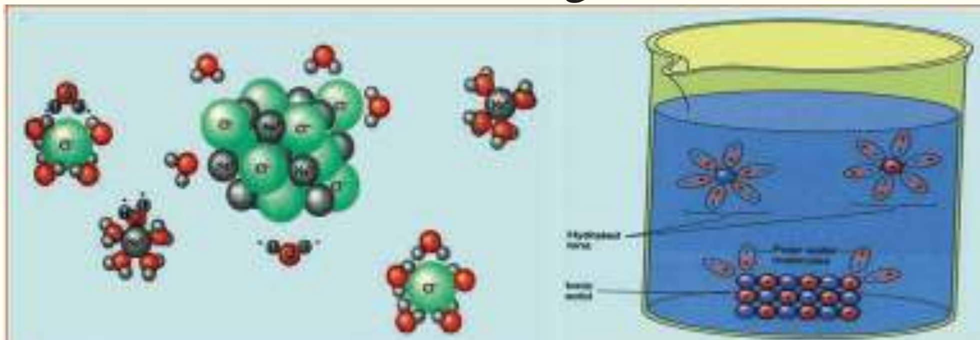
در یک محلول ایتایل الکول و آب که متشکل از 20g ایتایل الکول و 80g آب باشد، ایتایل الکول در محلول مذکور مادهٔ منحله و آب محلل است. بعضی اوقات تعیین محلل و مادهٔ منحله در یک محلول کار آسان نیست؛ به طور مثال: در یک محلول 50% آب و الکول، بسیار مشکل است که بگوییم کدام آن محلل و کدام آن مادهٔ منحله است. در یک محلول، اجزای آن به صورت مخلوط برای مدت نا معین تا زمانی که شرایط آن تغییر داده نشود، باقی خواهد ماند.

مادهٔ منحله (solute): آن جز محلول است که در محلل حل گردیده و به ذرات کوچک (مالیکول ها، اتوم‌ها ویا آیون‌ها) پارچه می گردد.

مادهٔ محلل solvent: آن جز محلول است که قابلیت حل نمودن ماده منحله را در خود دارا بوده و آن را به اجزای کوچک شان تفکیک می‌نماید.

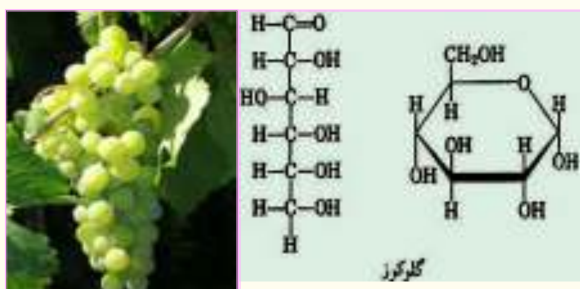
۱ –۳ : تشکیل محلول‌ها

طوری که در دروس گذشته گفته شد، اتوم‌ها در مالیکول‌ها توسط رابطه‌های کیمیاوی با همدیگر متحد می‌شوند. در بعضی مالیکول‌ها این رابطه‌ها آیونی اند که مثال آن را میتوان $NaCl$ و KCl ارائه کرد. دربعضی از مالیکول‌ها عناصر و مرکبات رابطه‌های اشتراکی اند که مثال آن I_2 ، NH_3 و CCl_4 و غیره می‌باشد. شما همچنان می‌دانید که در بعضی مالیکول‌ها رابطه‌ها اشتراکی قطبی اند که مثال آنرا میتوان مالیکول H_2O و NH_3 ارائه کرد؛ در حالیکه در مالیکول H_2 و CH_4 و غیره رابطه غیر قطبی است. اگر محلل در حالت مایع باشد، موجودیت قوای ضعیف بین مالیکول‌های آن موجود بوده و نوعیت این قوهٔ بین مالیکولی تابع قطبیت(Polarity)مالیکول‌ها میباشد.



شکل 1 –3: انحلالیت کرستل‌های سودیم کلوراید $NaCl$ در آب

بعد از تشکیل محلول، ذرات مادهٔ منحله به طور متجانس در بین ذرات محلل تقسیم شده و این تقسیمات تابع قوای جذب بین ذرات (مالیکول‌ها یا آیون‌های) مادهٔ منحله و ذرات محلل می‌باشد؛ به طور مثال: در مالیکول $NaCl$ قوهٔ قوی بین آیون‌های Cl^- و Na^+ در شبکه کرستلی آن‌ها موجود است؛ اما با آن هم، وقتی که کرستل‌های NaCl در یک گیلاس آب انداخته شود، سودیم کلوراید در آب حل گردیده و آیون‌های Cl^- و Na^+ از همدیگر جدا می‌گردند. منبع انرژی که باعث جدا ساختن آیون‌های Cl^- و Na^+ می‌گردد، کدام است؟ طوری که در شکل(1 –3) نشان داده شده است، مالیکول‌های قطبی آب بالای کرستل $NaCl$ عمل نموده، قطب منفی مالیکول‌های آب به طرف آیون های Na^+ کرستال نمک حرکت می‌نمایند. از جانب دیگر، اتوم‌های هایدروجن مالیکول‌های آب که چارج مثبت دارند، به طرف آیون‌های منفی حرکت می‌نمایند. قوای جذب بین مالیکول‌های آب و آیون‌های Cl^- و Na^+ بالای قوای جذب بین آیون‌ها در شبکهٔ کریستل غلبه حاصل نموده و در نتیجه آیون‌ها از کرستل جدا شده و توسط مالیکول‌های آب احاطه می‌گردند.
به صورت عموم مرکبات آیونی جامد در محلل‌های قطبی نسبت به محلل‌های غیر قطبی خوب حل می‌شوند؛ به طور مثال: پتاشیم آیوداید (KI) (مرکب آیونی) در آب (محلل قطبی) حل می‌شود؛ لاکن در مرکبات غیر قطبی مانند: کاربن تتراکلوراید (CCl_4) حل نمی‌شود. آیا حل شدن در آب تنها منحصر به مرکبات آیونی است؟ طوری که شما می‌دانید، گلوکوز ($C_6H_{12}O_6$) در آب به آسانی حل شده با وجودی که اتوم‌های H،C و O بین همدیگر رابطهٔ اشتراکی دارند. انحلالیت گلوکوز در آب به خاطر موجودیت گروپ‌های هایدروکسیل(OH) در محلل (آب) و مادهٔ منحله (گلوکوز) است که منجر به تشکیل رابطهٔ هایدروجنی بین مالیکولی‌های آب و گلوکوز شده و باعث جدا شدن مالیکول‌های گلوکوز از کتلهٔ جامد آن گردیده و محلول را تشکیل می‌دهد.



شکل (۱–۴) ساختمان مالیکول گلوکوز $C_6H_{12}O_6$

۱ - ۴: انواع محلول‌ها

محلول‌ها به سه حالت فزیکی گاز، مایع وجامد موجود بوده می‌توانند. تمام محلل‌ها و مادهٔ منحلهٔ دارندهٔ حالت‌های مختلف (گازات، مایعات و جامدات) که باعث تشکیل محلول‌ها می‌گردند در جدول 1–1 نشان داده شده است. در هر مثال، یک جزء به حیث محلل وجزء دیگر آن بحیث مادهٔ منحله در نظر گرفته شده است. بسیاری الیاژها مانند: برنج (از مس و جست ساخته شده است) یک محلول جامد است که در آن اتوم‌های دو یا زیاد تر فلزات به صورت یکنواخت مخلوط گردیده اند. یک الیاژ (محلول جامد) بیشتر از اجزای تشکیل دهندهٔ خود خواص متفاوت را دار می‌باشند؛ به طور مثال: الیاژهای آهن نسبت به آهن خالص استحکام زیاد و مقاومت بیشتر را در مقابل زنگ خورده گی دارند. الیاژ طلا با نقره استحکام و درجهٔ سختی آن را بیشتر می‌سازد.

به منظور اهمیت محلول‌های آبی (که مادهٔ منحلهٔ آن گاز، مایع یا جامد باشد) در تعاملات کیمیاوی و بیالوژیکی، این نوع مخلوطها به صورت مکمل مطالعه خواهد شد.
به صورت عموم محلول‌ها (9) نوع اند که عبارت اند از:

جدول (1 - 1) انواع محلول‌ها

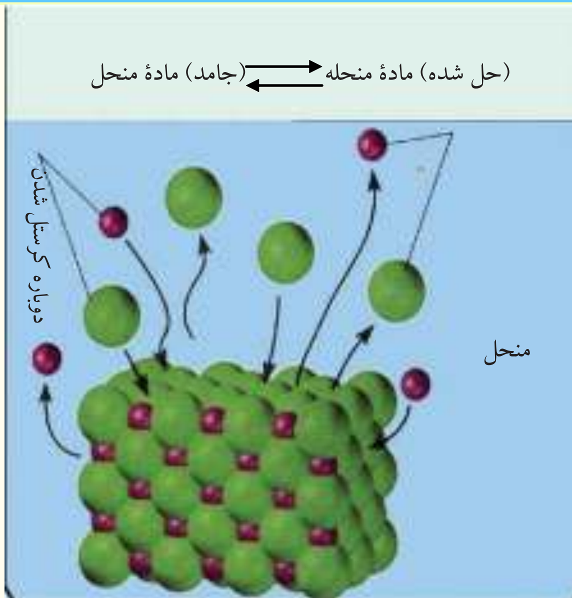
شماره	مادهٔ منحله	محلل	مثال محلول
۱	گاز	گاز	هوا(مخلوط گازات)
۲	گاز	مایع	کوکا کولا
۳	گاز	جامد	هایدروجن در پلاتین
۴	مایع	مایع	الکول در آب
۵	مایع	گاز	بخارات آب در هوا
۶	مایع	جامد	آب کرستالی
۷	جامد	جامد	الیاژها
۸	جامد	مایع	نمک در آب
۹	جامد	گاز	کاربن در دود

۱-۵: محلول‌های مشبوع و غیر مشبوع

شما می‌توانید یک قاشق نمک طعام را در یک گیلاس آب به آسانی حل نمایید، اگر مقدار نمک طعام را در گیلاس آب اضافه نمایید، دیده خواهد شد که نمک طعام اضافی در آب حل نمی گردد و در قسمت پایین گیلاس باقی مانده است. در هر ترکیب محلل و مادهٔ منحلهٔ جامد به درجه حرارت معین، یک مقدار معین مادهٔ منحله در محلل حل شده میتواند و این اندازه تابع ماهیت مادهٔ منحله، محلل و درجه حرارت می‌باشد.
برای تشریح این که چه طور یک مقدار معین مادهٔ منحله در محلل حل می گردد، ما باید عملیهٔ حل شدن را به صورت دقیق مطالعه کنیم.
وقتی که نمک طعام جامد $(NaCl)$ در آب انداخته می‌شود، آیون های Na^+ و Cl^- سطح کرستل‌های نمک طعام را ترک کرده و به صورت اختیاری در محلل حرکت می کنند. بعضی از این آیون‌های منحله با سطح کرستل‌ها تصادم نموده و در آنجا باقی می‌مانند. وقتیکه مواد جامد بیشتر حل گردد و غلظت آیون‌های منحله افزایش یابد، تصادمات بین آیون‌ها و کرستلها زیاد می گردد. بالاخره ما به حالتی می‌رسیم که سرعت آیون‌های که سطح کرستل‌ها را ترک نموده به محلول می‌روند، مساوی به سرعت آیون‌های می گردد که به سطح کرستل بازگشت می‌نمایند. در این حالت یک تعادل متحرک بین انحلالیت کرستل‌ها و تشکیل کـــرستل‌ها به وجود می‌آید که در (شکل 1 - 5)

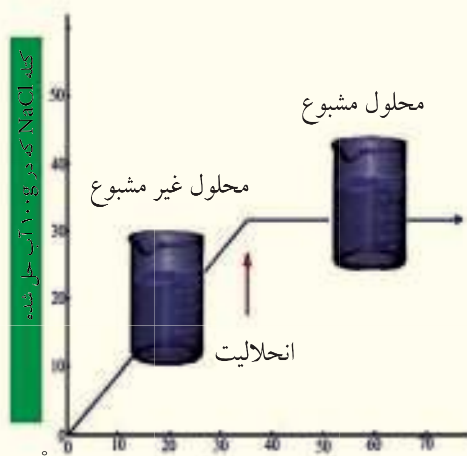
نشان داده شده است. محلولی که مقدار زیاد مادهٔ منحله را در خود حل دارد، به نام محلول مشبوع یاد می‌گردد.

در حالت تعادل سرعت حل شدن و تبلور شدن ماده منحله در محلول مساوی است. طوری که از این پیش مشاهده نمودیم، بعد از حل ساختن یک قاشق نمک طعام در یک گیلاس آب، هنوز هم می‌توانیم مقدار دیگری نمک طعام را در محلول تشکیل شده حل نمود. چنین محلولی را که قدرت حل ساختن مادهٔ منحله را هنوز در خود داشته باشد به نام محلول غیر مشبوع یاد می‌کنند.



شکل (1 –5) : حالت تعادل بین مادهٔ محلل مایع و مادهٔ منحلهٔ جامد در محلول مبشوع

مقدار معین مادهٔ منحله که برای به دست آوردن محلول مشبوع به درجهٔ حرارت معین به کار برده می‌شود، به نام انحلالیت یاد می‌گردد. انحلالیت یک مادهٔ جامد به درجهٔ حرارت معین، عبارت از مقدار زیاد آن است که در 100g آب حل می‌گردد. ارتباط بین محلول غیر مشبوع و مشبوع و انحلالیت نمک طعام در شکل (1-6) ارائه شده است.



شکل(1 – 6): انحلالیت نمک طعام در 100g آب به درجهٔ حرارت $20^{\circ}C$

1–6: محلول مابالا مشبوع

طوریکه در جدول (1 - 2) دیده می‌شود، انحلالیت بیشتر مواد جامد با ازدیاد درجهٔ حرارت زیاد می‌گردد. اگر یک محلول مشبوع که انحلالیت آن با ازدیاد درجهٔ حرارت زیاد گردیده، موجود باشد، در صورتی که محلول مذکور سرد ساخته شود، چه واقع خواهد شد؟

در اثر سرد ساختن، انحلالیت کم گردیده و مقدار اضافی مادهٔ منحله که در اثر ازدیاد حرارت حل گردیده بود، در محلول رسوب نموده و باعث تشکیل محلول مشبوع به درجهٔ حرارت پایین می‌گردد؛ مگر بعضی اوقات، محلول در اثر سرد ساختن به حالت خود باقیمانده و مادهٔ منحله از آن جدا نگردیده و محلول مابالا مشبوع را تشکیل می‌دهد؛ بنابراین، محلول مابالا مشبوع عبارت از محلولی است که مقدار مادهٔ منحلهٔ آن نسبت به محلول مشبوع تحت عین شرایط زیاد باشد.

۱ - ۷: عمل متقابل مادهٔ منحله و محلل

انحلالیت مواد در یک دیگر کاملاً متفاوت است. ممکن یک ماده به هر نسبت در یک محلل حل گردد ویااینکه در محلل دیگر به شکل محدود حل گردد؛ به همین ترتیب ممکن یک ماده در محلل دیگر هیچ حل نگردد. به صورت عموم مواد مشابه در یک د یگر حل می گرد ند؛ به طور مثال: هایدروکاربن‌های نفتالین در بنزین به خوبی حل می گردد؛ اما در الکول‌ها به خوبی حل نمی گردد، مرکبات نفتالین در آب به کلی حل نمی گردند، ، یعنی مواد مشابه در یکدیگر منحل اند. موبلائیل در پترول حل می گردد، هر دو مادهٔ یاد شده غیر قطبی بوده که بیشتر در ترکیب آن هایدروجن و کاربن موجود است. از جانب دیگر، روغن با آب مخلوط نه می گردد؛ زیرا آب یک مادهٔ قطبی است، در حالیکه روغن قطبی نیست. چرا مواد مشابه در همدیگر نظر به مواد غیر مشابه زیاد حل می گردند؟ کدام عوامل در انحلالیت تأثیر دارد؟

انحلالیت یک ماده در مادهٔ دیگر به قوای جذب نسبی بین ذرات (مالیکول‌ها یا آیون‌ها) مربوط است. فرض کنیم که قوای جذب قوی بین ذرات محلل و قوای جذب قوی بین ذرات مادهٔ منحله موجود بوده؛ مگر قوای جذب بین ذرات مادهٔ منحله و محلل ضعیف باشد، در این حالت، قوای جذب قوی تا زمانی که ذرات مادهٔ منحله و محلل مخلوط نشوند، باقیمانده و کمترین انرژی را سیستم مادهٔ منحله و محلل خواهد داشت.



فعالیت: محلول‌های مشبوع و غیر مشبوع

سامان و مواد: بیکر 250mL، ترمامیتر، چراغ بنسن، پایه، حلقه گیرا، جالی ناسوز و 60g سودیم استیت $(CH_3-COONa)$.

طرز العمل

1 - 100mL آب را در یک بیکر 250mL انداخته وآنرا الی $80^\circ C$ حرارت دهید.

2 - سودیم استیت را تازمانی در آب گرم علاوه و محلول را همزمان شور دهید که محلول مشبوع آن تشکیل گردد، در این صورت یک مقدار سودیم اسیتیت جامد ممکن در پایین بیکر دیده شود.

3 - محلول را فلتر نماید و قسمت جامد را از محلول جدا نموده و بعداً محلول را به حال خود بگذارید تا سرد گردد.

4 - وقتی که محلول دوباره به درجهٔ حرارت اتاق سرد گردید، بعد از آن یک چند کرستل سودیم استیت را به آن علاوه نموده و مشاهدات خود را بنویسید.

دلیل رسوب سریع آن چه است؟

کدام نوع محلول بعد از عملیهٔ رسوب محلول مشبوع به دست می‌آید؟

۱ –۸: محلول‌های آیونی

انحلالیت مرکبات آیونی در آب به طور قابل ملاحظه از همدیگر فرق دارند؛ به طور مثال: انحلالیت نمک طعام به درجهٔ حرارت 25^oC در 100mL آب 36g می‌باشد، در حالی که انحلالیت کلسیم کاربونیت به عین درجهٔ حرارت 0,00070g در 100mL آب است. در حقیقت انحلالیت مرکبات آیونی در آب تابع دو عامل یعنی ماهیت مادهٔ منحله و حرارت می‌باشد. انحلالیت بعضی مرکبات در آب به درجات حرارت مختلف در جـــدول (1 - 2) ارائه شده است. اگر به جدول دقیق شوید،

خواهید دید که انحلالیت نظر به ماهیت مادهٔ منحله و درجهٔ حرارت تغییر می‌نماید. در این جدول شما به آسانی دیده می‌توانید که انحلالیت سودیم نایتریت و نایتریت نقره زیاد می‌باشند؛ زیرا هر دو ماده مرکبات آیونی بوده و آب هم یک مادهٔ قطبی است. لیکن، تمام مرکبات آیونی در آب عین انحلالیت را از خود نشان نمی‌دهند. در حقیقت بعضی از این مرکبات مانند کلسیم هایدروکساید $Ca(OH)_2$ دارای انحلالیت کم در آب است ($0,173g$ در $100g$ آب به 20^oC حرارت است)
علت انحلالیت کم $Ca(OH)_2$ در آب مربوط به قوی بودن قوای جذب بین آیون‌های Ca^{2+} نسبت به قوای جذب بین آیون‌ها و مالیکول‌های آب می‌باشد.

با در نظر داشت کمیت‌های جدول 1 - 2 انحلالیت KI را با $NaCl$ مقایسه کنید، آیا انحلالیت آن‌ها به عین نسبت با ازدیاد درجهٔ حرارت تغییر می کند؟ آیا انحلالیت تمام مواد درجدول(1–2)با ازدیاد درجهٔ حرارت زیاد می گردد. به صورت عموم گفته می‌توانیم که انحلالیت تمامی جامدات با ازدیاد درجهٔ حرارت یکسان نیست؛ به طور مثال: 128g، KI در 100g آب به درجهٔ حرارت 0^oC حل گردیده و 144g آن در 100g آب به درجه حرارت 20^oC حل می گردد؛ در حالیکه 35.7g $NaCl$ به درجهٔ حرارت 0^oC و به حرارت 20^oC به 35.9g بالغ می گردد. انحلالیت یک تعداد کم جامدات با ازدیاد درجهٔ حرارت کم می گردد که مثال آن را میتوان Li_2CO_3 معرفی کرد.

جدول 1 –2 : انحلالیت بعضی مواد به g گرام در 100g محلِل به درجات حرارت مختلف

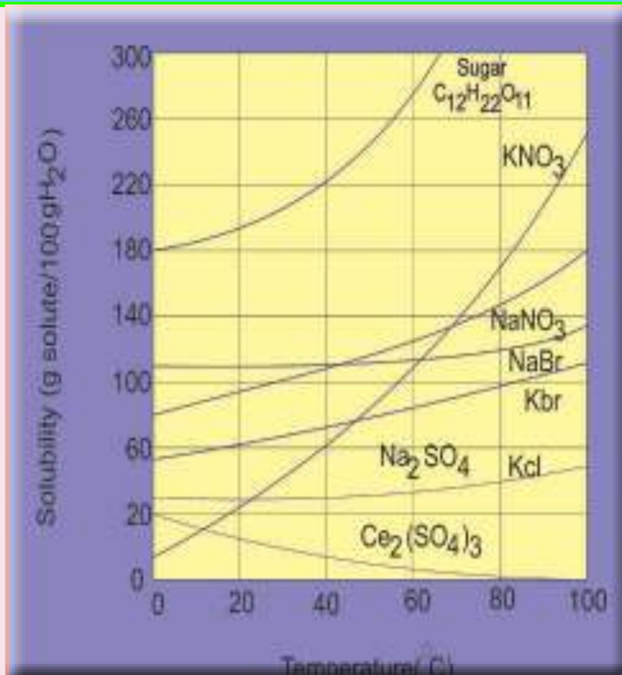
مشخصات / مرکب	مقدار مواد به g گرام در 100g آب — درجهٔ حرارت به ^oC: 0^oC	20^oC	60^oC	100^oC
$AgNO_3$	122	216	440	733
$Ba(OH)_2$	67 .1	3.89	20.94	-
$C_{12}H_{22}O_{11}$	179	204	287	487
$Ca(OH)_2$	.0.89	0.173	0.121	0.07
KCl	28,0	34.2	45.8	56.3
Kl	128	144	176	206
LiCl	69.2	83.5	98.4	128
Li_2CO_3	1.54	1.33	1.01	0.85
NaCl	35.7	35.9	37.1	39.2
$NaNO_3$	73	87.6	122	180

حل کنید

با در نظر داشت گراف(1 - 7) به پرسش‌های زیر پاسخ ارائه کنید:

1–اگر بخواهید محلول مشبوع امونیم کلوراید را به حرارت های $80^\circ C, 40^\circ C, 0^\circ C$ تهیه نمایید، در هر درجهٔ حرارت بالا به کدام مقدار امونیم کلوراید را در 100 گرام آب حل می‌نمایید؟

2 - اگر بخواهید محلول مشبوع سودیم نایتریت رابه حرارت‌های $80^\circ C, 40^\circ C, 0^\circ C$ تهیه نمایید، در هر درجهٔ حرارت بالا به کدام مقدار سودیم نایتریت را در 100 گرام آب حل مینمایید؟



شکل (1– 7): گراف انحلالیت نمک‌ها در 100 گرام آب:

۱ –۹: غلظت محلول‌ها (Consentration)

مقدار ماده منحله در فی واحد حجم محلول‌ها و یا فی واحد کتله محلل‌ها را به نام غلظت یاد می‌نمایند:

$$C = \frac{n}{V} \qquad or \qquad C = \frac{m}{V} \qquad or \qquad = \frac{n}{m'}$$

در این فورمول‌ها C غلظت، m مقدار ماده منحله، n مول ماده منحله، V حجم و m' مقدار کتله محلل را افاده می‌کند. در طب و صنعت غلظت د قیق محلول‌ها را باید مشخص و پیمایش کرد. برای در یافت غلظت‌ها و پیمایش غلظت محلول‌ها شش واحد قیاسی به کار رفته است که در زیر هر یک به صورت مختصر مطالعه می‌گردد:

۱– مول فرکشن (fraction mol): عبارت از مقدار مول‌های یکی از اجزای محلول‌ها تقسیم بر مجموعه مول‌های اجزای متشکله محلول‌ها است، یعنی:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + ...n_i}$$

مثال: سهم مولی مادهٔ منحله و محلل محلول 10 %، $CaCl_2$ را دریافت نمایید. کتله مالیکولی $CaCl_2$ مساوی به 111 بوده و محلل آن آب است:

حل:

$$W\%CaCl_2 = 10\%$$
$$m_{CaCl_2} = 10g$$
$$m_{H_2O} = 90g$$
$$M_{CaCl_2} = 111g/mol$$
$$n_{CaCl_2} = ?$$
$$n_{H_2O} = ?$$

$$N_{CaCl_2} = \frac{n_{CaCl_2}}{n_{CaCl_2} + n_{H_2O}} = \frac{\frac{m}{M_{CaCl_2}}}{\frac{m}{M_{CaCl_2}} + \frac{m}{M_{H_2O}}}$$

$$N_{CaCl_2} = \frac{\frac{10g}{111g/moll}}{\frac{10g}{111g/mol} + \frac{90g}{18g/mol}} = 0,02$$

$$N_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{CaCl_2}}$$

$$N_{H_2O} = \frac{\frac{90g}{18g/mol}}{\frac{9og}{18g/mol} + \frac{10g}{111g/mol}} = 0,98$$

نوت: مجموعهٔ سهم مولی اجزای متشکله محلول‌ها مساوی به یک است:

$$N_1 + N_2 + ...N_i = 1$$

۲– سهم کتلوی وفیصدی کتلوی

سهم کتلوی عبارت از نسبت کتله یکی از اجزای محلول‌ها بر مجموعه کتله‌های اجزای متشکله محلول (کتله محلول)است:

$$W_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2 + ...m_i}$$

مثال: $100g$ $NaOH$ در $500g$ آب حل گردیده است، سهم کتلوی $NaOH$ و H_2O را در این محلول در یافت نمایید

حل:

$$m_{NaOH} = 100g$$
$$m_{H_2O} = 500g$$
$$W_{NaOH} = ?$$

$$W_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{m_{NaOH} + m_{H_2O}} = \frac{100g}{100g + 500g} = \frac{1}{6} = 0.1667$$

$$W_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O} + m_{NaOH}} = \frac{500g}{500g + 100g} = \frac{500g}{600g} = 0.833$$

$$W_1 + W_2 + ...W_i = 1$$

سهم فیصدی کتلوی: عبارت از نسبت کتلهٔ یکی از اجزای محلول بر مجموعهٔ کتله‌های اجزای تشکیل دهنده محلول‌ها ضرب در عدد 100 است:

$$W_1\% = \frac{m_1 \quad 100}{m_1 + m_2 + ... m_i}$$

مثال: فیصدی کتله یی محلولی را که 15g گلوکوز $(C_6H_{12}O_6)$ در 135g آب حل شده، محاسبه کنید.

حل:

$=15.0g$ کتلهٔ مادهٔ منحله (گلوکوز)

$=135.0g+15.0g=150g$ کتلهٔ محلول

$=\frac{15.0g}{150g}\cdot 100=10.0\%$ فیصدی کتله یی

مثال: چطور شما 500.0g محلول آبی 4.5% سودیم هایدرواکساید را تهیه می‌نمایید؟

حل:

$=500.0\cdot 0.045=22.5g$ کتلهٔ سودیم هایدرواکساید ($NaOH$)

کتلهٔ سودیم هایدروکساید − کتلهٔ محلول = کتله آب (H_2O)

$1.5\div 100=0.045 \quad =500.0g-22.5g=477.5g$

محلول مذکور در اثر حل ساختن 22.5g سودیم هایدروکساید در 477.5g آب تهیه می گردد.

۳ – غلظت مولاریتی: محلولی دارای غلظت مولاریتی را می‌توان چنین توضیح کرد.
غلظت مولاریتی عبارت از مقدار مول‌های ماده منحله در فی واحد حجم محلول است:

واحدهای پیماش غلظت مولاریتی می‌تواند $\frac{mol}{L}$, $\frac{mol}{dem^3}$, $\frac{mol}{m^3}$ باشد.

در صورتیکه مقدار مول‌های ماده منحله در فی لیتر محلول موجود باشد، این نوع غلظت را به نام مولر (moler) یاد می‌نمایند.

اگر یک مول ماده منحله در یک لیتر محلول حل گردیده باشد، محلول دارای غلظت یک مولر بوده و اگر دو مول ماده منحله در یک لیتر محلول حل گردیده باشد، محلول دارای غلظت دو مولر...........و اگر 0.1 مول ماده منحله در یک لیتر محلول حل گردیده باشد محلول دارای غلظت 0.1 مولر (decemoler) است.

غلظت مولا ریتی را می‌توان توسط نسبت و یا فورمول زیر محاسبه کرد:

$$C_M = \frac{m\cdot 1000mL \quad moler}{M \; (\text{کتلهٔ مالیکولی}) \; V}$$



فعالیت

تهیهٔ محلول یک مولره

مواد مورد ضرورت: نمک طعام، آب مقطر، بالون ژوژه و واش بوتل

طرز العمل: محلول یک مولار نمک طعام دارای یک مول NaCl در یک لیتر محلول است و به شکل 1M NaCl نوشته می‌شود که M سمبول مولاریتی است. این محلول در اثر حل ساختن 58.5g نمک طعام یا یک مول NaCl در یک لیتر محلول($1.00L$)به دست می آید.



شکل 1 –8: مراحل تهیه یی محلول یک مولار (1M) سودیم کلوراید را نشان می‌دهد:

a) $58.5g\ NaCl$ را در یک فلاسک یک لیتره انتقال دهید.

b) تازمانی به محلول آب علاوه کنید که حجم محلول به نشان فلاسک برسد.

غلظت مولری توسط فورمول زیر محاسبه می گردد:

$$C_M \frac{m \cdot 1000mL \cdot Moler}{M \cdot V}$$

مثال: به مقدار196g تیزاب گو گرد در 4 لیتر محلول موجود است، غلظت مولر آن را محاسبه نمایید، کتله مالیکولی آن 98g است.

حل:

$$\left.\begin{array}{l} m = 196g \\ V = 4L \\ M = 98 \end{array}\right\} \quad C_M = \frac{m \cdot 1000mL \cdot molar}{M \cdot V}$$

$$C_M \frac{196 \cdot 1000mL \cdot molar}{98g \cdot 4000mL} = 0.5moler$$

$$C_M = ?$$

۴- غلظت نارملتی

غلظت نارملتی، عبارت از مقدار معادل- گرام(Eq -g) ماده منحله در فی واحد حجم محلول‌ها است یعنی:

$$C_n = \frac{Eq - g}{V}$$

واحدهای پیمایش مقیاسی غلظت مول معادل یا نارملتی می‌تواند $\frac{Eq-g}{L}$, $\frac{Eq-g}{dem^3}$, $\frac{Eq-g}{m^3}$ باشد.

در صورتیکه مقدار معادل- گرام‌های ماده منحله در فی لیتر محلول موجود باشد، این غلظت را به نام نارمل (Narmal) یاد می‌نمایند:

$$C_n = \frac{Eq = g}{L} = Normal$$

اگر یک معادل گرام ماده منحله در یک لیتر محلول حل گردیده باشد محلول دارای غلظت یک نارمل واگر $0.1Eq - g$ ماده منحله در یک لیتر محلول حل گردیده باشد، محلول دارای غلظت $0.1N$ یا یک دیسی نارمل ($1dcN$) می‌باشد:

غلظت نارمل را می‌توان به اساس نسبت تناسب و یا فورمول زیر محاسبه کرد:

$$C_N = \frac{m \quad 1000\,mL \quad Narmal}{Eq \quad g \quad V}$$

مثال: غلظت نارمل محلول H_3PO_4 را محاسبه نمایید، در صورتیکه در $500mL$ آن $196g$ H_3PO_4 موجود باشد، کتله مالیکولی H_3PO_4 مساوی به 98 است.

حل :

$V = 500mLi$

$m = 196g$

$M = 98$

$C_N = ?$

$$Eq - g = \frac{M_{H_3PO_4}}{\Sigma H^+} = \frac{98}{3} = 32.6$$

$$C_N = \frac{m \cdot 1000mL \cdot Normal}{Eq - g \cdot v}$$

$$C_N = \frac{196 \cdot 1000mL \cdot Normal}{32.6g \cdot 500mL} = 12N$$

۵ – غلظت مولالیتی:

غلظت مولالیتی: غلظت مولالیتی، عبارت از مقدار مول‌های ماده منحله در فی واحد کتله محلل است:

$$C_m = \frac{mol}{m(Solvent)}$$

واحدهای پیمایش غلظت مولالیتی می‌تواند $\frac{mol}{Kg}$, $\frac{mol}{g}$, $\frac{mol}{mg}$ وغیره باشد.

در صورتیکه مقدار مول‌های ماده منحله در فی کیلو گرام محلل حل گردیده باشد، این غلظت را به

صورت مشخص به نام مولال(molal) یاد می کند:
اگر یک مول ماده منحله در فی کیلو گرام محلل حل گردیده باشد، محلول دارای غلظت یک مولل بوده، در صورتیکه دو مول ماده منحله در فی کیلوگرام محلل حل گردیده باشد، محلول دارای غلظت دو مولل...... و اگر $0.1mol$ مادۀ منحله در فی کیلو گرام محلل حل گردیده باشد، محلول دارای غلظت یک دیسی مول است.
غلظت مولالی را می‌توان به اساس نسبت، تناسب و یا فورمول زیر محاسبه کرد:

$$C_m = \frac{m \quad mol \cdot 1000g \quad molal}{M \cdot m'}$$

در این فورمول C_m غلظت مولل، m کتله ماده منحله، m' کتله محلل و M کتله مالیکولی ماده منحله را افاده می‌نمایید.

مثال: اگر $140g$ تیزاب سرکه در $500g$ آب حل گردیده باشد، کتلۀ مالیکولی تیزاب سرکه- (CH_3-COOH) 60amu باشد، غلظت مولل آن را در یافت نما ئید.
حل:

$m = 196$ $\qquad$ $C_m = \frac{m \quad mol \cdot 1000g \quad molal}{M \cdot m'}$

$m' = 500g$ $\qquad$ $C_m = \frac{140 \quad \cdot 1000g \quad molal}{60g \cdot 500g} = 4.6molal$

۶ – غلظت تیتر: غلظت تیتر (teter) عبارت از مقدار گرام‌های مادۀ منحله درفی ملی لیتر محلول است:
$$C_T = \frac{g}{mL}$$

مثال: محلول $2molar$, KOH دارای کدام غلظت تیتر خواهد بود؟
کتله مالیکولی KOH مساوی به 54 است
حل :

$C_T = ?$
$m = ?$
$V = 1L$
$M = 56$
$C_M = 2molar$

$$m = \frac{M \cdot V.C_M}{1000mLi.molar}$$

$$m = \frac{56g.1000mL.2molar}{1000mL} = 112g$$

$$C_T = \frac{112g}{1000mL} = 0.112g/mL$$



خلاصهٔ فصل اول

- محلول یک مخلوط متجانس مادهٔ منحله در محلل می‌باشد.
- انحلالیت یک ماده در مادهٔ دیگر تابع ماهیت کیمیاوی آن‌ها و درجهٔ حررات است.
- به صورت عموم مواد قطبی در قطبی و غیر قطبی در غیر قطبی حل می گردد.
- در محلول مشبوع مادهٔ منحله با جامد در حالت تعادل است.
- در محلول مابالا مشبوع مقدار مادهٔ حل شده نظر به محلول مشبوع آن زیاد تر است.
- در محلول غیر مشبوع مقدار مادهٔ حل شده نظر به محلول مشبوع کمتر است.
- واحدات غلظت نسبت مقدار مادهٔ منحله در محلول و یا نسبت مادهٔ منحله در محلل را نشان می‌دهد.
- مولاریتی عبارت از تعداد مول‌های مادهٔ منحله در فی واحد حجم محلول است.
- غلظت نارملتی عبارت از مقدار معادل- گرام $(Eq-g)$مادهٔ منحله در فی واحد حجم محلول است.
- مولال عبارت از تعداد مول مادهٔ منحله در $1kg$محلل است.
- مول فرکشن مادهٔ منحله یا محلل: عبارت از تعداد مول‌های مادهٔ منحله یا محلل تقسیم مجموع تعداد مول‌های محلول است.

سؤالات فصل اول

1 – یک مثال از هر کدام، محلول‌های گازی، محلول‌های مایع و محلول‌های جامد را ارایه کنید.

2 – محلول مشبوع چیست چه را مشاهده می کنید؟ و چه مشاهدهٔ قابل دید نشان می‌دهد که یک محلول مشبوع است؟

3 – کدام قاعدهٔ ساده برای پیشبینی انحلالیت یک ماده در مادهٔ دیگر مفید است؟

4 – جدول زیر را برای انحلالیت $AgNO_3$ به درجات مختلف حرارت در نظر بگیرید:

درجهٔ حرارت (^oC)	انحلالیت : $gAgNO_3/100g\,H_2O$
0	122
30	216
40	311
60	440
80	585
100	733

الف – چطور انحلالیت $AgNO_3$ در آب با درجهٔ حرارت آب تغییر می کند؟

ب - اگر 300g نایتریت نقره در 100g آب به درجهٔ حرارت 30^oCعلاوه شود، آیا محلول تشکیل شده مشبوع است یا غیر مشبوع؟
ج- چه واقع خواهد شد، اگر 100g نایتریت نقره در 100g آب به درجهٔ حرارت 40^oCعلاوه شود؟
5 - چطور یک محلول 6.5% سودیم سلفیت (Na_2SO_4) را که 45.0g سودیم سلفیت در آن موجود است تهیه میکنید؟
6 - کتلهٔ محلولی را که دارای 5.00% پتاشیم آیودید (KI)است در آن 258mg پتاشیم آیوداید موجود است، محاسبه کنید.
7 - مولاریتی هر یک از محلول‌های زیر را محاسبه کنید.
الف - 5.623g سودیم بای کاربونیت ($NaHCO_3$) را که در $250.0mL$ محلول حل شده است.
ب - 184.6g نمونهٔ پتاشیم دای کرومیت $K_2Cr_2O_7$ در 500.0mL محلول حل شده است.
ج - 2.5mol سودیم سلفیت (Na_2SO_4) در 1.25L محلول حل شده است.
د - 16.45g نمک طعام (NaCl) در 1.00L محلول حل شده است.
8 - مولاریتی محلولی که از حل ساختن 60g سودیم هایدورکساید در 2.00L محلول به وجود می‌آید، چند است؟
9 - چند گرام مادهٔ منحله برای ساختن 500.0mL محلول 3.50M تیزاب گوگرد (H_2SO_4) ضرورت است؟
10 - چند مول تیزاب نمک (HCl) در 85.0mL محلول 2.20M آن موجود است؟
11 - فرض کنید که یک نمونهٔ 80.0g سودیم هایدروکساید (NaOH) در 1.50Kg آب حل شده است.
الف - مادهٔ منحله کدام است؟
ب - محلل کدام است؟
ج - مولالیتی محلول چقدر است؟
12 - مولالیتی محلول تیزاب نمک (HCl) را که در آن 36.5g تیزاب مذکور در 250g آب موجود است، محاسبه کنید.
13 - مقدار مادهٔ منحلهٔ را که برای ساختن محلول 1.00mL تیزاب شوره (HNO_3) در 3.00Kg آب ضرورت است، پیدا کنید.
14 - تیزاب غلیظ نمک (HCl) که 1.00mol آن در 3.31mol آب حل شده است، مول فرکشن تیزاب نمک را در محلول مذکور و همچنان غلظت مولل محلول مذکور دریافت کنید.
15 - یک محلول سرکه دارای 0.763 مول تیزاب سرکه (CH_3COOH) در 1.0Kg محلول است، مول فرکشن تیزاب سرکه در محلول چقدر است؟ و هم غلظت مولل تیزاب سرکه را در محلول پیدا کنید.

خواص محلول‌ها



بشتر خواص محلول‌ها مربوط به مادۀ منحله ومحلل آن‌ها است؛ به طور مثال: اگر محلول دارای طعم ترش بوده باشد، این خواص مربوط به ماهیت مادۀ منحله ویا محلل آن می‌باشد، اما بعضی از خواص محلول‌ها نه مربوط به مادۀ منحله ونه مربوط به محلل آن بوده واین خواص محلول‌ها مربوط به غلظت وحرکات ذرات در محلول‌ها می‌باشد. این خواص عبارت از عملیۀ آسموس وفشار آسموتیک، تنزیل فشار بخار محلول‌ها، درجۀ غلیان ودرجۀ انجماد محلول‌ها است.

در این فصل دانسته خواهد شد که نفوذ و انتشار، عملیۀ آسموس وفشار آسموتیک، تنزیل فشار بخار محلول‌ها، درجۀ غلیان ودرجۀ انجماد محلول‌ها چیست و مربوط به کدام پارامتر محلول‌ها است؟ محلول‌های الکترولیت و محلول‌های غیر الکترولیت کدام نوع محلول‌ها اند؟ وخواص کولیگاتیف(غلظتی) آن‌ها از هم چی فرق دارد؟

۲ – ۱: خواص کولیگاتیف (Colligative Properties) محلول‌ها

بعضی از خواص محلول‌ها مربوط به خواص ماده منحله و یا محلل آن‌ها نبوده، بلکه مربوط به غلظت و حرکت ذرات آن‌ها است که توسط واحدهای کنیتیکی(حرکی) اندازه می گردند، این خواص را به نام کولیگاتیف یاد می‌نمایند و عبارت از عملیه آسموس و فشار آزموتیک، تنزیل فشار بخار محلل در محلول، درجهٔ انجماد و درجهٔ غلیان محلول است، هر یک از این خواص را مطالعه می‌نماییم؛ اما قبل از همه باید پروسهٔ انتشار ذرات وحرکت ذرات مطالعه گردد:

انتشار(Diffusion)

پروسه تساوی خود به خودی غلظت ماده منحله و محلل را در نتیجه حرکت ذرات آن‌ها به نام انتشاریاد می‌نمایند. اگر بالای محلول غلیظ نمک طعام، آب خالص علاوه گردد، در این صورت دیده خواهد شد که مالیکول‌های آب در طبقهٔ تحتانی محلول و ذرات نمک به طرف بالای محلول تا زمانی پخش و حرکت می کند که غلظت آنها در تمام قسمت های سیستم یکسان گردد؛ به طورمثال: پوتاشیم پرمنگنات به طبقات بالای محلول تا زمانی حرکت می‌نمایند که غلظت‌ها در تمام قسمت ظرف محلول مساوی گردد. ناگفته نباید گذاشت که همیشه دیفوژن از غلظت زیاد به طرف غلظت کم آن مواد صورت می گیرد. شکل (1-2) عملیهٔ دیفوژن محلول‌ها را نشان می‌دهد:



شکل (2 – 1) عملیهٔ انتشار مادهٔ منحله در محلل.

طوری که در شکل بالا دیده می‌شود، با علاوه نمودن پوتاشیم پرمنگنات در آب محلول آن‌ها حاصل می‌گردد که رنگ سرخ ارغوانی را دارا بوده واین رنگ در ابتدای عملیهٔ انحلالیت، در بعضی از قسمت‌های محلول مذکور دیده می‌شود؛ اما بعد از گذشت زمان مالیکول‌های پوتاشیم پرمنگنات $(KMnO_4)$ در آن منتشر گردیده و در تمام قسمت‌های سیستم محلولی پخش می گردند.



فعالیت

انتشار مواد منحله در محلل وسرعت انتشار آن

سامان و مواد مورد ضرورت: بیکر، میلهٔ شوردهنده، قیف، کاغذ فلتر، نیل توتیا، آب مقطر وپودر سلفر

طرز العمل: یک بیکر را نیمه پر از آب نموده، بالای آن یک مقدار کم مخلوط نیل توتیا وپودر سلفر علاوه نماید، مشاهده کنید که کدام یکی از اجزای مخلوط متذکره خوب‌تر نفوذ خواهد کرد؟ بعد از مدتی مواد محتویات بیکر را فلتر نماید، مشاهدات خود را در کتابچه‌های خود

تحریر نموده و به پرسش زیر پاسخ بدهید:

1 - سرعت نفوذ کدام جز مخلوط در آب بیشتر خواهد بود؟

2 – به واسطهٔ عملیهٔ فلتر کردن، کدام جزمخلوط مذکور از محلول جدا خواهد شد؟

3 – محلول حاصله بعد از عملیهٔ فلتر کردن شامل کدام مواد متذکره خواهد بود؟



شکل (2 - 2): سرعت وچگونه گی انتشار مواد در یک دیگر

ناگفته نباید گذاشت که انتشار مواد از هم دیگر فرق دارد، مواد دارای ذرات بزرگ دارای سرعت انتشارکم نسبت به مواد دارای ذرات کوچک اند.

۲–۱ –۱: عملیهٔ آسموس و فشار آسموتیک

عملیهٔ آسموس: عبور آب یا کدام محلل دیگر را از غشای نیمه قابل نفوذ از محیط رقیق به محیط غلیظ، به نام عملیه آسموس یاد می‌نمایند. خاصیت غشای نیمه قابل نفوذ طوری است که ذرات کوچک را اجازهٔ عبور داده؛ اما ذرات بزرگ را متوقف می‌سازد. در حقیقت عملیهٔ آ سموس عبارت از انتشار یک طرفه می‌باشد.

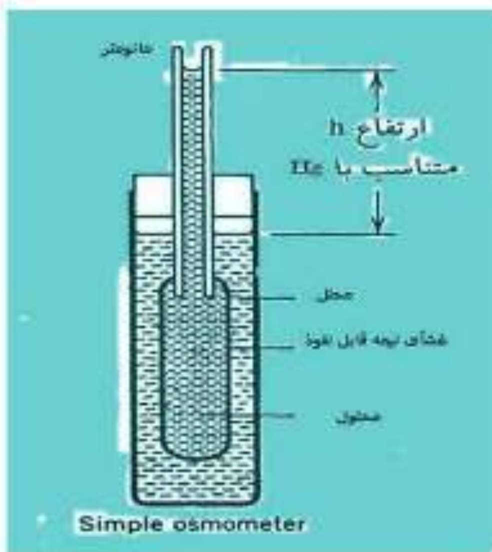
فشار آسموتیک : قوهٔ که عبور محلل را از غشای نیمه قابل نفوذ به سمت محلول غلیظ مجبور می‌سازد، دارای همان خواص است که عبور گازات را از ظرف تحت فشار زیاد به ظرفی دارای فشار کم مجبور می‌سازد. همین قوهٔ وارده فی واحد سطح را در محلول‌ها به نام فشار آسموتیک یاد می‌نمایند.

آلهٔ مخصوصیکه که توسط آن فشار محلول رااندازه می‌نمایند، به نام آسمو متر (Osmometer) یاد می‌شود. آسمومتر متشکل از یک آلهٔ ممبران دار بوده که دارای سرپوش کارکی سوراخ دار است، از سوراخ سرپوش یک نل شیشه یی زانوخم عبور داده شده است. ا ین نل توسط تیوب شیشه یی به مانو متر سیمابی وصل گردیده است، در آلهٔ ممبران دار آسمو متر محلول مورد پیمایش را که فشار اسموتیک آن مطلوب باشد، علاوه می‌نمایند. مانومتر می‌تواند مستقیماً درسرپوش کارکی نصب گردد؛ مانند شکل (2 - 3) آسمو متر را در داخل تشت پر از آب خالص قرار داده، دراین

صورت در آغاز پروسه محلل خالص از تشت به آسمو متر به مقدار بیشتر نسبت به خروج محلل از محلول نفوذ می‌نماید؛ بنابراین سطح مایع در تیوب آسمو متر بلند رفته و در آن فشار هایدرو ستاتیک که به تد ریج ازدیاد می‌یابد، به میان می‌آید، در نتیجه فشار ایجاد شده، هایدرو ستاتیک، سرعت دیفیوژن در داخل آسمومتر وخارج آسمومتر مساوی گردیده و تعادل دینامیکی(حرکی) بر قرار می گرد د، در همین وقت بلند شدن مایع به تیوب آسمو متر متوقف گردیده و فشار اسموتیک را که ما نو متر درجه دار آسمومتر نشان می‌دهد، عبارت از فشار محلول مورد تجربه می‌باشد.

فشار آسموتیک نه خواص ماده منحله بوده و نه از محلل می‌باشد، این پدیده در سیستم ایجاد می گردد که متشکل از محلول‌های با غلظت‌های مختلف بوده و آن‌ها توسط یک غشای نیمه قابل نفوذ از همدیگر جدا گردیده باشد. برای محاسبهٔ فشار آسموتیک محلول‌های رقیق وانت هوف (J.H. van't Hoff)معادلات وقوانین گازات را در مطابقت به قانون اووگدرو پیشنهاد و نظریهٔ زیر را ارائه کرد: حجم‌های مساوی محلول‌ها تحت عین شرایط فشار وحرارت، تعداد مساوی ذرات را دارا اند:

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{n}}{\mathbf{V}}\mathbf{RT} \quad \text{یا} \quad PV = nRT$$



شکل (2 - 3)دستگاه اسمومتر

چون $\mathbf{C} = \frac{\mathbf{n}}{\mathbf{V}}$است، پس $P = CRT$شده می تواند.
دراین فورمول ها P فشار اسموتیک محلول‌ها، V حجم محلول، n تعداد مول‌های ماده منحله، T حرارت وارده بالای محلول‌ها وR ثابت محلول است که درگازات نیز به کاررفته است.

$$(R = 8.31 joul \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$$

در محلول‌های الکترولیت تعداد ذرات در فی واحد حجم محلول بیشتر بوده؛ ازین سبب فشار اسموتیک آن‌ها زیاد می‌باشد. فورمولی که به اساس آن فشار آسموتیک محلول‌های الکترولیت را می‌توان محاسبه کرد، قرار زیر است:

$$\mathbf{P_{os} = iCRT}$$

در ین فورمول i ضریب وانت هوف بوده و به درجهٔ انفکاک محلول‌ها رابطه دارد که این رابطه را می‌توان قرار زیر توضیح ودر یافت کرد:(در حقیقت i تعداد آیونهای مادهٔ الکترولیت را افاده می کند)

تعداد مالیکول‌های تفکیک ناشده + ذرات تفکیک شده = تعداد مجموعی ذرات

$$I = \frac{\text{تعداد مجموعی ذرات}}{\text{تعداد مولهای ماده منحله}}$$

فشار آسموتیک پلازمای خون ثابت بوده و در انتروال $700 - 800\, kpa$ قرار دارد. از فشار بلند خون بر میآید که در خون غلظت زیاد بوده و مرکبات آلی(عضوی) و نمک‌ها در خون موجود است، یـــک قسمت این فشار به نام Angotic Pressure (فشار بلند) یاد می‌شود که 0.5% فشار خون را نشـــان داده و مـــساوی به 3.9 Kpa 3.5Kpa است.

عملیهٔ آسموس وفشار آسموتیک در نمو وبقای نباتات نقش اساسی را دارا است، فشار آسموتیک درنباتات از ریشه الی ساقه یک الی 5 میگا پاسکال تغیر می‌نماید، طوری که در ریشه یک میگاپاسکال و دربرگ وگل 5 میگا پاسکال است.

محلول‌های ایزوتانیک، هایپر تانیک و هایپوتانیک

محلول‌های ایزوتانیک

محلول‌های که دارای عین غلظت و فشار آسموتیک باشند، این نوع محلول‌ها را به نام محلول‌های ایزوتانیک Isotonic با هم د یگر یاد می‌نمایند؛ به طورمثال: محلول0.9% نمک طعام و 5% گلوکوز با خون ایزوتانیک اند.

اگر حجرات حیوانی یا نباتی در محلول‌های ایزو تانیک قرار داده شود، کدام تغییری در آن‌ها رو نما نمی گردد.

محلول‌های هایپرتانیک

در صورتی که غلظت و فشار اسموتیک کدام یکی از محلول‌ها با محلول ستندرد و قابل مقایسه به آن زیاد باشند، این محلول‌ها را به نام هایپرتانیک(Hypertonic) یاد می‌نمایند.
اگر حجرات نباتی و یا حیوانی در محلول‌های هایپرتونیک به آن‌ها قرار گیرد، در این صورت حجرات پوچ شده، Palazmolyis آن‌ها صورت می گیرد و حجره خشک شده، چملک، پژمرده از بین می‌رود.

محلول‌های هایپوتانیک

محلول‌های که غلظت و فشار اسموتیک شان نظر به کدام محلول ستندرد و قابل مقایسه به آن؛ به طورمثال: نسبت به خون کم باشد، به نام محلول‌های هایپوتونیک(Hypotonic) یاد می‌شوند.
قرار گرفتن حجـــرات حیـــوانی و نباتی در محلول‌های هایپوتانیک به آن‌ها باعث Hemolysis تجزیهٔ خون آن‌ها شده، حجرات آماس نموده وبالاخره حجره کفیده، از بین می‌رود.
شکل زیر حجرات غیر نارمل هیمولایز و پلازمولایزشده را نشان می‌دهد.
در عملیات طبی از محلول‌های فزیولوژیک چند ین جزیی که ترکیب شان با ترکیب پلازمایی خون یکسان است، استفاده به عمل می‌آورند، این نوع محلول‌ها دارای آیون های Mg^{2+} , Ca^{2+}, K^{+} میباشند. در طب محلول‌های هایپرتانیک را در شستن زخم‌ها مورد استفاده قرار می‌دهند. مثلاً محلول پایودین یا تینچر.

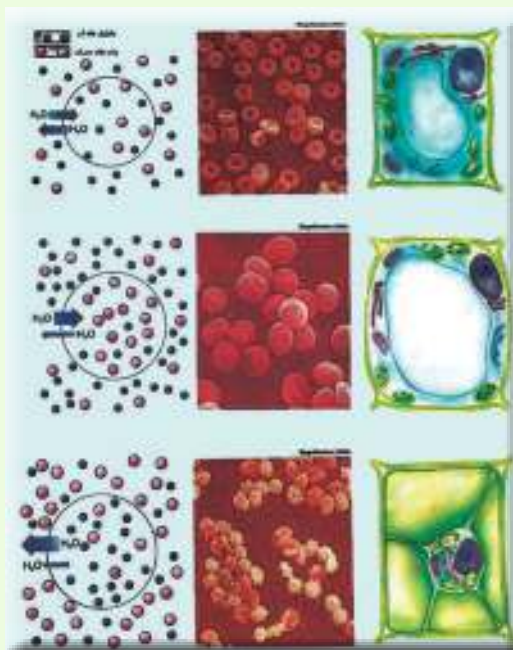
شکل (2 - 4)حجرات پلازمولیز و هیمو لیز:

دستگاه خیلی عالی اسموتیکی گُرده‌ها بوده که وظیفه مهم آن‌ها عبارت از دور نمودن محصولات نهایی پروسهٔ میتابولیزم است وا ین پروسه توسط عملیهٔ آسموس صورت می گیرد.
گُرده‌ها مقدار آب را در اورگانیزم تنظیم می‌نمایند، دراین پروسه قابلیت نفوذ ممبران گُرده‌ها برای مالیکول‌های آب مربوط به مقدار هارمون خاص به نام Anti diuretic Hormone (هورمون باز دارندهٔ ادرار) می‌باشد، قلت این هارمون در گرده‌ها باعث خروج زیاد آب با ادرار حتی 10 مراتبه زیاد تر از حد نورمال می گردد و ازدیاد آن باعث کمی خروج آب از گرده‌ها می‌شود.



فعالیت

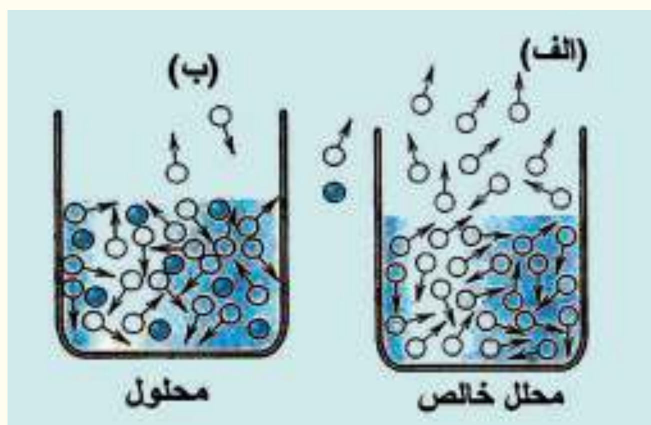
شکل‌های زیر را به دقت مشاهده نموده و توضیح نمایید‌که کدام یکی از این حجرات حیوانی ونباتی در داخل محلول‌های هایپر تانیک، هایپو تانیک و ایزوتانیک با آن‌ها قرار گرفته اند؟تغییرات حجرات مذکور را نیز مشخص سازید.



شکل (2 - 5) حالت حجرات نباتی وحیوانی در محلول‌های ایزوتانیک، هایپرتانیک وهایپوتانیک به آنها

۲-۱-۲ : تنزیل فشار بخار محلل در موجودیت مادهٔ منحله

اگر در یک ظرف یک مقدار آب انداخته شود، آب به تدریج تبخیر می‌نماید و فشار ناشی از موجودیت مالیکول‌های بخار شدهٔ قسمت بالای مایع را به نام فشار بخار یاد می‌نمایند. مایعات به هر درجهٔ حرارت بخار می‌نمایند.سرعت تبخیر مایعات به تعداد مالیکول‌های سطح بالای آن‌ها ارتباط دارد. شکل (2 - 6) الف) مالیکول‌های مایع خالص و



شکل (2 – 6) مقایسهٔ فشار بخارمحلل خالص ومحلول آن با مادهٔ غیرمفر

ب) مالیکول‌های همان مایع را در حالت محلول با مادهٔ غیر مفر در عین شرایط نشان می‌دهد.
به نظر شما در کدام ظرف سرعت تبخیر سطحی زیاد تر است؟ آیا دراین ظرف فشار بخار بیشتر است؟ چرا؟

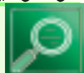
زمانیکه مواد غیر مفر در محلل مایع حل شوند، معمولا" در سطح مایع بعضی ذرات موقعیت ذرات محلل را اشغال می‌نمایند، این عمل باعث تنقیص تعداد مالیکول‌های محلل درسطح شده وسرعت تبخیر آن را کم می‌سازد و به این اساس فشار بخار مایع کم می گردد.

عالمی به نام Raoult وقتی که فشار بخار محلل را در موجودیت مادهٔ منحله در محلول‌های رقیق غیر مفر مطالعه میکرد، در یافت نمود که فشار بخار محلل در موجودیت مادهٔ منحلهٔ غیر مفر مستقیماً متناسب به غلظت مادهٔ محلل است: $P = P_{\circ}N_1$

در رابطهٔ بالا P فشار بخار محلل در موجودیت مادهٔ منحله، P_0 فشار بخار محلل خالص، N_1 سهم مولی محلل است، ازآنجاییکه $N_1 + N_2 = 1$ است؛ بنابراین $N_1 = 1 - N_2$ بوده، در ین صورت نوشته کرده می‌توانیم که:

$$P = P_{\circ}(1 - N_2)$$
$$P = P_{\circ} - P_{\circ}N_2$$
$$P_0N_2 = P_{\circ} - P$$
$$N_2 = \frac{P_{\circ} - P}{P_{\circ}}$$
$$P_{\circ} - P = \Delta P$$
$$N_2 = \frac{\Delta P}{P_{\circ}}$$

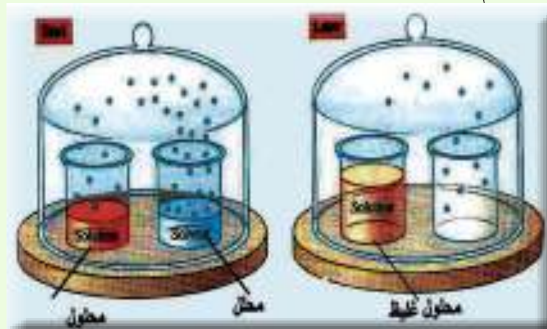
فورمول بالا توضیح کنندهٔ قانون راولت بوده و چنین بیان می گردد: تنزیل فشار بخار نسبی محلل در موجودیت مادهٔ منحله (فشار بخار محلول‌ها) مساوی به سهم مولی ماده منحله می‌باشد.



فعالیت

الف – درسه ظرف به ترتیب در هریک آب خالص، محلول یک مولربوره ودو مولر بوره موجود است، سرعت تبخیر و فشار بخار هر یک از محلول‌ها را دریافت نمایید.

ب – در شکل زیر آب خالص و محلول نمکی به محیط بسته به حرارت ثابت موجود است، با گذشت زمان کدام تغییراتی رادر مقدار آب ملاحظه خواهید کرد؟



شکل (2 - 7) مقایسهٔ فشار بخار محلل خالص ومحلول آن

بیاموزید

محلول دو فیصد نمک طعام دارای کدام فشار بخار بوده؟در صورتی که محلل آن آب وکتلهٔ مالیکولی نمک طعام (NaCl) مساوی به $58.5amu$ باشد.

حل: در نخست سهم مولی مادهٔ محلل یا منحله را دریافت می‌نمایم:

$W\% = 2\%$

$m_{NaCl} = 2g$

$m_{H_2O} = 98g$

$P = ?$

$$N_{NaCl} = \frac{m/M}{m/M + m/M} = \frac{2g/58.5g\cdot mol^{-1}}{2g/58.5g\cdot mol^{-1} + 98g/18g\cdot mol^{-1}}$$

$$N_{NaCl} = \frac{0.0342mol}{0.034mol + 5.44mol} = \frac{0.034m01}{5.478mol} = 0.0062$$

$$N_{NaCl} = \frac{\Delta p}{p_0} \qquad \Delta p = N_{NaCl}p^0 = 0.0062\cdot 101.3kpa = 0.628kpa$$

$$\Delta p = p_0 - p, p_0 - \Delta p, 101.3kpa - 0.628kpa = 100.672$$

۲–۱–۳ : صعود درجهٔ غلیان محلول‌ها

کمیت درجهٔ غلیان محلل ومحلول آن نشان می‌دهد که درجهٔ غلیان محلل خالص پایان تر از محلول آن بامادهٔ غیرمفر می‌باشد، علت این تغییر درجهٔ غلیان چیست؟ برای دریافت جواب درست این سوال باید دریافت کرد که چه وقت ماده به غلیان می آید؟

تنزیل فشار بخار نسبی محلل را که ماده منحله سبب می گردد، بالای درجهٔ غلیان محلول‌های آن‌ها نیز تأثیر دارد. یک ماده وقتی غلیان می‌نماید که فشار بخار داخلی آن مساوی به فشار خارجی؛ یعنی اتموسفیر گردد. آب به فشار یک اتموسفیر به حرارت $100^0 C$ غلیان نموده وفشار بخار محلول بوره در آب کمتر از آب خالص است؛ ازاین رو برای رساندن فشار بخار به یک اتموسفیر، باید مالیکول‌های آب قسمت پایانی به قسمت‌های بالایی منتقل گردد، چون این مالیکول‌ها انرژی کمتر را دارا اند، باید به آن‌ها انرژی داده شود تا به سطح بالایی آمده، تبخیر نمایند، در این صورت درجهٔ غلیان محلل خالص نظر به محلول آن پایین است. تنزیل فشار بخار محلول‌ها باعث آ ن می گردد، تا محلول به اندازه حرارت داده شود که فشار داخلی بین ذرات آن مساوی به فشار خارجی گردد.



فعالیت

دریافت نقطهٔ غلیان محلول‌ها

سامان ومواد مورد ضرورت: پیپت، میلهٔ شور دهنده، تست تیوب، گیرا، پایه‌های فلزی، چراغ الکولی ویا چراغ بنسن، ترمامتر، تشت پر ازآب، پارافین مایع، محلول‌های یک مولر بوره، $CaCl_2$، KNO_3 و NaCl

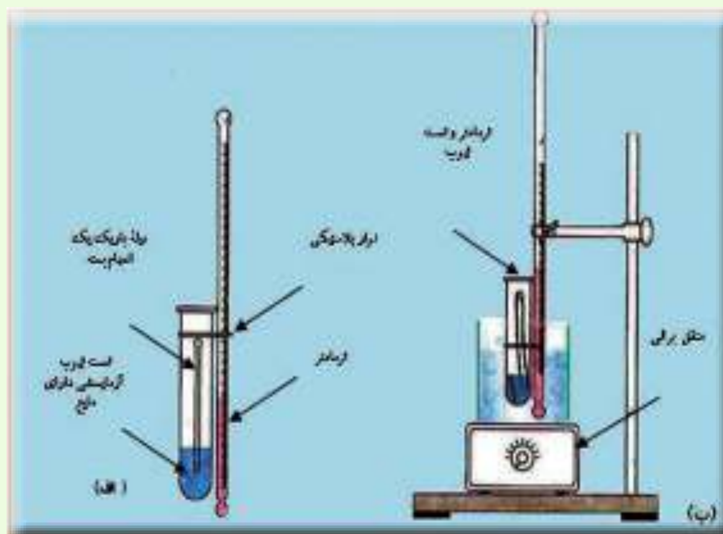
طرز العمل

1 - یک نمونهٔ مایع ویک میلهٔ شوردهنده را که یک انجام آن بسته باشد، در یک تست تیوب طوری قرار دهید که قسمت سربستهٔ آن میله به طرف بالا باشد.

2 – به واسطهٔ یک پیپت به مقدار سه ملی لیتر مایع مورد تجربه را در تست تیوب علاوه نمایید و به کمک تار پلاستیکی ترمامتر را به تست تیوب طوری بسته نمایید که نقطهٔ نهایی سیماب

ترمامتر با سطح انتهایی مایع داخل تست تیوب در یک سطح قرارگیرد، مواد یاد شده را از طریق ترمامتر به یک پایه یا ستیند محکم نمایید.

3 – یک بیکر را تا نیمه پر از پارافین مایع نمایید، مجموعهٔ تست تیوب با مایع آزمایشی و ترمامتر را در بیکر پارافین دار داخل نموده وآن را توسط منبع حرارت $30 - 40^{\circ}C$ گرم نمایید، گرم کردن پارافین را ادامه دهید تا این که حباب‌های ثابتی از انجام باز میله خارج گردد؛ دراین صورت محتویات تست تیوب را به داخل پارافین فروببرید ومواد داخل تست تیوب را دوام دار شور دهید.



شکل (2 - 8) دستگاه تعیین درجهٔ غلیان مایعات

زمانی که برای اولین بار حباب‌های مایع را دیدید، درجهٔ حرارت را یادداشت کنید وگرم نمودن پارافین را توقف دهید.تا تشکیل حباب‌ها نیز متوقف گردد، دراین صورت بدون وقفه درجهٔ ترمامتر را خوانده ویادداشت نمایید، مشاهدات خود را در صنف ارائه بدارید.

به طریقه ترمودینامکی ثبوت گردیده است که تغییر درجهٔ غلیان محلول‌ها مستقیماً متناسب به غلظت مولاری ویا مولالی محلول ها می‌باشد:

$$\left.\begin{array}{l}\Delta T_b = EC_M \\ \Delta T_b = EC_m\end{array}\right\}$$

برای محلول‌های الکترولیت

$$\left\{\begin{array}{l}\Delta T_b = iEC_M \\ \Delta T_b = iEC_m\end{array}\right\}$$

در این فورمول E ثابت ابیلیوسکوپیک است.

مثال: محلول دومولر گلوکوز به کدام درجهٔ حرارت غلیان خواهد کرد؟ ثابت ایبلیوسکوپیک آب مساوی به $0.52\frac{L\cdot^{\circ}C}{mol}$ است. درجهٔ غلیان آب 100 درجه است.

حل:

$$\Delta T_b = EC_M$$

$$\Delta T_b = \frac{0.52\,L\cdot^{\circ}C}{mol}\cdot 2\frac{mol}{L} = 1.04^{\circ}C$$

$$\Delta T_b = 1.04^{\circ}C$$

$$\Delta T_b = T_2 - T_1$$

$$T_2 = \Delta T_b + T1 = 1.04^{\circ}C + 100^{\circ}C = 101.04^{\circ}C$$



فکر کنید

نقطهٔ جوش محلول‌ها نسبت به محلل خالص آن‌ها بلند بوده وثابت نیست وباگذشت زمان افزایش می‌یابد، چرا؟ علت آن را دریافت نمایید.

۲–۱–۴: تنزیل درجهٔ انجماد محلول‌ها

آب خالص در 0^0C به فشار یک اتموسفیر منجمد می‌گردد، در حالیکه محلول آن به درجات تحت صفر منجمد می‌شود، از این خاصیت آن در زمستان به منظور سرعت ذوب شدن یخ‌های سرک‌ها استفاده به عمل می‌آورند و این کار با پاشیدن نمک‌ها درجاده‌ها عملی می‌گردد. به صورت عموم درجهٔ انجماد محلول‌ها نسبت به درجهٔ انجماد محلل خالص آن پایین تر است.

تنزیل فشار بخار محلول‌ها سبب می‌شود تا بالای محلول‌ها به اندازه فشار خارجی وارد گردد که مساوی به فشار داخلی بین ذرات بوده باشد و محلول حالت جامد را اختیار نماید؛ یعنی به اندازه فشار اتموسفیر یا فشار خارجی بوده باشد.



شکل (2 - 9) استفاده از سودیم کلوراید در جاده‌ها غرض پایان آوردن درجهٔ انجماد برف ویخ آنها

به اساس طریقه‌های ترمودینامیک در یافت گردیده است که تغییر درجهٔانجماد محلول مستقیماً متناسب به غلظت مولاری ویا مولالی محلول‌ها می‌باشد، یعنی:

$$\Delta T_f = KC_M$$

$$\Delta T_f = KC_m$$

$$\Delta T_f = iKC_M$$

$$\Delta T_f = iKC_m$$

در معادلات بالا K ثابت کریوسکوپیک را افاده می‌نمایند، یعنی ثابت درجهٔ انجماد می‌باشند.

مثال: محلول دومولر گلوکوز به کدام درجهٔ حرارت غلیان خواهد کرد؟ ثابت ایبلیوسکوپیک آب مساوی به $0.52\frac{L\cdot^{\circ}C}{mol}$ است.



فعالیت

برای تثبیت عوامل مؤثر در سطح افزایش نقطهٔ غلیان محلول‌ها وتنزیل نقطهٔ انجماد آن‌ها نظر به محلل خالص، شاگردان قرارجدول زیر چندین محلول را با غلظت‌های معین قرار مشخصات زیر تهیه ودرجهٔ غلیان وانجماد آن‌ها را اندازه گیری نمایند (فشار محیطی این تجربه یک اتموسفیر است):

جدول (2-1) مشخصات نمونه وی بعضی محلول‌های تحت تحقیق

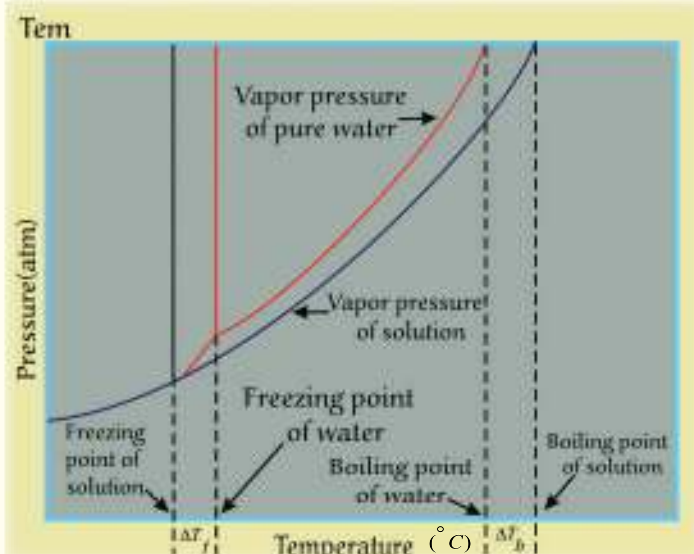
نوع مادهٔ منحله	شکر	شکر	سودیم کلوراید	پوتاشیم نایتریت	کلسیم کلوراید
غلظت به مولل	1	2	1	1	1
آغازدرجهٔ غلیان ^{0}C	100.52	101.03	101.04	101.04	101.56
آغاز درجهٔ انجماد ^{0}C	-1.85	-3.71	-3.71	-3.71	-5.55
تعداد ذرات مول مادهٔ منحله	$6,02\cdot10^{23}$				

الف- نقطهٔ غلیان محلول‌های یک مولرسودیم کلوراید و پوتاشیم نایتریت را مقایسه کنید ونتیجه را تحریردارید.

ب- نقطهٔ غلیان محلول‌های یک مولر ودو مولر سودیم کلوراید و شکر را مقایسه کنید ونتیجه را تحریردارید.

ج- نقطهٔ غلیان محلول‌های یک مولر سودیم کلوراید و دومولر شکر را مقایسه کنید ونتیجه را تحریردارید.

د- سطح تنزیل نقطهٔ انجماد محلول سودیم کلوراید و پوتاشیم نایتریت ومحلول یک مولر شکر نسبت به آب خالص چگونه است؟ نتیجه را تحریردارید.



شکل(2 - 10) گراف وابسته گی درجهٔ انجماد وغلیان محلول‌ها به غلظت‌های محلول‌ها

هـ- نتایج به دست آمده را به صورت یک ویا چند قانون توضیح نموده وبگویید که این قانون در محلول‌ها دیگر نیز تطبیق می‌شود ویا خیر؟

جدول (2-2) ثوابت E و K بعضی از محلل‌ها

محلل	$E_b(^0C)$	$K_f(^0C)$	درجهٔ غلیان (^0C)	درجهٔ انجماد
آب	0.51	1.86	100	0
CCl_4	5.03	30	76.5	-22.99
$CHCl_3$	3.63	4.70	61.2	-63.5
C_6H_6	2.53	5.12	80.1	5.5
CS_2	2.34	3.83	46.2	-111.5
$C_4H_{10}O$	2.02	1.79	34.5	-116.2
$C_{10}H_{16}O$	5.95	40	208.0	179.8

به طریقه‌های ایبلیوسکوپیک و کریوسکوپیک می‌توان کتله مالیکولی ماده منحله را دریافت کرد. طوری که: $\Delta T_f = KC_m$ بوده و $C_m = \frac{m.1000g.molal}{M.m}$ است؛پس:

$$\Delta T_f = K \cdot \frac{m \cdot 1000g \cdot molal}{m \cdot M}$$

$$M = \frac{k \cdot m \cdot 1000 molal}{\Delta T_f \cdot m}$$

مثال: کتلهٔ مالیکولی ماده منحله را در محلولی در یافت نمایند که 5.12 گرام ماده منحله در 100 گرام محلل حل گردیده و به حرارت $-0.280^\circ C$ منجمد گردیده باشد. $K = 1.86\frac{^\circ Ckg}{mol}$ است.

حل:

$m = 5.12g$

$m_{Sol} = 100g$

$\Delta T_f = -0.28^0 C$

$M = ?$

$$M = \frac{1.8 \cdot 5.12g \cdot 100g/mol}{0.2800 \overset{\circ}{C} \cdot 100g} = 340g/mol$$

۲-۲: محلول‌های الکترولیت و غیر الکترولیت

از صنوف گذشته به یاد دارید که محلول‌های آبی مواد آیونی هادی برق بوده وآب خالص بسیار کم هادی برق می‌باشد. هدایت برقی محلول‌های دارندهٔ مرکبات $NaCl$, HCl, NH_3, HF. نسبت به آب خالص بیشتر است، همچو مواد را که محلول آبی آن‌ها برق را هدایت می‌دهند، به نام الکترولیت

ومحلول آن‌ها را به نام محلول الکترولیت یاد می کنند. مواد الکترولیت در محلول‌های الکترولیت یا به مقدار کم و زیاد به آیون پارچه می گردند.



فکر کنید

در شکل‌های الف، ب و ج قرار زیر هدایت برقی چند محلول الکترولیت و غیر الکترولیت آبی باهم مقایسه شده است، محلول‌های الکترولیت وغیر الکترولیت را از هم جدانموده وهدایت برقی آن‌ها را از هم فرق نمایید.

شکل (2 - 11) الف محلول بوره در آب ب – محلول $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ج – محلول آبی امونیا

الکول‌ها وآیودین هادی برق نبوده وبه نام غیرالکترولیت یاد می‌شوند و محلول شان را به نام محلول‌های غیر الکترولیت یاد می‌نمایند. محلول‌های که از حل شدن مرکبات مالیکولی غیرقطبی در آب ومحلل غیرقطبی حاصل شده باشد، به نام غیر الکترولیت یاد می‌شوند، زیرا در همچو مالیکول‌ها آیون‌ها تشکیل نگردیده وجریان برق به وجود نمی‌آید.

۲–۲–۱ : محلول‌های الکترولیت ضعیف و قوی

عا لمی به نام ارهینوس (Arrhenus) در سال 1887فرق بین خواص کالیگاتیف محلول‌های الکترولیت و غیر الکترولیت را به اساس تیوری انفکاک الکترولیتیکی که خودش طرح نموده است، واضح ساخت، نکات عمدهٔ این تیوری قرار زیر است:

1 - الکترو لیتها موادی اند که در اثنای حل شدن در محلل به آیون‌های چارج دار تفکیک و پارچه می گردند، کمیت و چارج آیون‌ها مربوط به خواص ماده تفکیک شده می‌باشد.

2 - مواد الکترولیت ممکن کاملا به آیون‌ها تفکیک نگردد، بعضی از مالیکول‌های آن‌ها تفکیک گردیده، در حالی که عدهٔ از مالیکول‌های دیگر آن‌ها تفکیک نمی گردند، درجهٔ تفکیک(a)چگونه گی کیفیت الکترولیت‌ها را توضیح می‌نمایند.

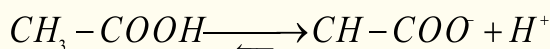
درجهٔ تفکیک عبارت از نسبت تعداد مالیکول‌های تفکیک شده بر تعداد مجموعی مالیکول‌های مادهٔ الکترولیت در محلول‌ها است.

$$\alpha = \frac{N_i}{N}$$

3 -تیوری انفکاک الکترولیت‌ها درجهٔ انفکاک(α)الکترولیت‌ها را یکی از مشخصات مقداری

محلول‌ها تصور می‌نماید. اگر ماده غیر الکترولیت باشد، $\alpha = 0$ بوده، در صورتی که $\alpha \Rightarrow 1$ تقرب نمایند الکترولیت‌ها قوی اند، اگر الکترولیت‌ها ضعیف باشد، $0 < \alpha < 1$ است.

مشخصات دیگر الکترولیت‌ها عبارت از ثابت انفکاک است، رابطه بین غلظت، درجهٔ انفکاک و ثابت انفکاک را عالمی به نام استوالد (Ostwald) دریافت نمود، موصوف انفکاک تیزاب ضعیف CH_3-COOH را غرض این تحقیق به کا ر برده است، معادله تفکیک آن قرار زیر است:



$$CH_3-COOH \rightleftarrows CH-COO^- + H^+$$

قانون عمل کتله را در این معادله تطبیق می‌نمایم:

$$K = \frac{[H^+][CH_3-COO^-]}{[CH3-COOH]}$$

در صورتی که غلظت اولی CH_3-COOH عبارت از C باشد و غلظت آیون‌های آن $C\alpha$ بوده باشد، دراین صورت این تیزاب مکمل تفکیک نگردیده است، پس K آن قرار زیر در یافت شده می‌تواند:

$$K = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

معادلهٔ یاد شده رابطه بین ثابت انفکاک الکترولیت، درجهٔ انفکاک و غلظت را برقرار ساخته است، طوریکه دیده می‌شود، درجهٔ تفکیک با غلظت رابطهٔ معکوس را دارا است. درجهٔ تفکیک الکترولیت‌های ضعیف $\alpha << 1$ بوده؛ بنابراین میتوان در مخرج معادلهٔ بالا از آن صرف نظر کرد، در این صورت نوشته کرده می‌توانیم که:

$$K = C\alpha^2$$

$$\alpha^2 = \frac{K}{C}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

معادله اخیر به نام معادلهٔ استوالد یاد شده و حالت خصوصی قانون عمل کتله می‌باشد؛ قانون عمل کتله ثابت تعادل تعاملات کیمیاوی را افاده می‌نماید و عبارت از حاصل ضرب غلظت‌های محصول تعامل بر حاصل ضرب غلظت‌های مواد تعامل کننده می‌باشد.

اگر درجهٔ تفکیک الکترولیت‌ها ضرب در 100 گردد، فیصدی تفکیک به دست می‌آید، یعنی:

$$\text{فیصدی تفکیک آیونی} = \frac{\text{تعداد مول‌های تفکیک شده}.100}{\text{تعداد مول‌های مجموعی حل شده}}$$

تیوری انفکاک الکترولیتکی ار هینوس نقش مهم را در تیوری محلول‌ها بازی کرد؛ تیوری مذکور ازدیاد فشار آسموتیک، تنزیل درجهٔ انجماد و صعود درجهٔ غلیان محلول‌های الکترولیت را در مقایسه با محلول‌های غیرالکترولیت مواد غیر مفر توضیح و تشریح نموده و فرق آن‌ها را آشکار

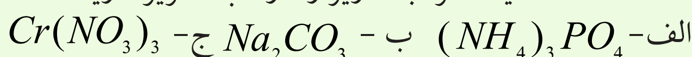
ساخت؛ علاوه برآن موصوف ثبات گرمای هاید ریشن، گرمای خنثی سازی تیزاب‌های قوی را توسط القلی‌های قوی، خواص محلول‌های بفری، انفکاک مرحلوی بعضی از الکترولیت ها، هایدرولیز نمک‌ها وغیره را توضیح نمود.



فعالیت

برای آموزش خود فعالیت زیر را انجام دهید:

1. معادلات تفکیک مرکبات زیر را در آب تحریر دارید:



الف- $(NH_4)_3PO_4$ ب - Na_2CO_3 ج- $Cr(NO_3)_3$

2. کدام یکی از مرکبات زیر در محلول‌ها ی‌های شان به شکل مالیکولی وکدام یک به شکل آیونی بوده می تواند؟

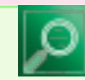
الف) میتانول ب) سودیم نایتریت ج) پوتاشیم کلوراید د) اسیتون

مثال: در محلول 0.1 مولر فارمیک اسید غلظت آیون‌های هایدروجن (H^+) مساوی به $4.21\cdot10^{-3}$ مولر است، فیصدی تفکیک آن را دریافت نمایید.

حل:

$$\text{فیصدی تفکیک آیونی} = \frac{\text{تعداد مول‌های تفکیک شده}\cdot 100}{\text{تعداد مول‌های مجموعی حل شده}}$$

$$\text{فیصدی تفکیک آیونی} = \frac{4.2\cdot10^{-3}molar}{0.1molar}100 = 4.21\%$$



فعالیت

اگر فیصدی درجهٔ تفکیک آیونی محلول 0.2 مولر استیتک اسید (CH_3-COOH) مساوی به 0.935% باشد، غلظت آیون‌های هایدروجن را دریافت نمایید.

جدول (2 - 3) ثابت تفکیک بعضی الکترولیت‌ها

فورمول	نام	Ka
$HC_4H_7O_2$	Butanoic acid ($CH_3CH_2CH_2CO_2H$)	1.52×10^{-5}
HN_3	Hydrazoic acid	1.8×10^{-5}
$HC_2H_3O_2$	Acetic acid (CH_3CO_2H)	1.8×10^{-5}
$HC_3H_5O_2$	Propanoic acid ($CH_3CH_2CO_2H$)	1.34×10^{-5}
$HC_4H_3N_2O_3$	Barbituric acid	1.0×10^{-5}
HOCl	Hypochlorous acid	3.1×10^{-8}
HOBr	Hypobromous acid	2.1×10^{-9}
HCN	Hydrocyanic acid	4.9×10^{-10}
HC_6H_5O	Phenol	1.3×10^{-10}
HOI	Hypoiodous acid	2.3×10^{-11}
H_2O_2	Hydrogen peroxide	1.8×10^{-12}

H_3AsO_4	Arsenic acid	5.6×10^{-3}.
$H_3C_6H_5O_7$	Citric acid	7.1×10^{-4}

القلی های ضعیف

$(CH_3)_2NH$	Dimethylamine
CH_3NH_2	Methylamine
$CH_3CH_2NH_2$	Ethylamine
$(CH_3)_3N$	Trimethylamine
NH_3	Ammonia
N_2H_4	Hydrazine
NH_2OH	Hydroxylamine
C_5H_5N	Pyridine
$C_6H_5NH_2$	Aniline
PH_3	Phosphine

نام القلی	فورمول	کتیون
Ammonia	NH_3	NH_4^+
Methylamine	CH_3NH_2	$CH_3NH_3^+$
Ethylamine	$C_2H_5NH_2$	$C_2H_5NH_3^+$
Diethylamine	$(C_2H_5)_2NH$	$(C_2H_5)_2NH_2^+$
Triethylamine	$(C_2H_5)_3N$	$(C_2H_5)_3NH^+$
Hydroxylamine	$HONH_2$	$HONH_3^+$
Hydrazine	H_2NNH_2	$H_2NNH_3^+$
Aniline	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5NH_3^+$
Pyridine	C_5H_5N	$C_5H_5NH^+$



خلاصۀ فصل دوم

• بعضی از خواص محلول‌ها مربوط به خواص مادۀ منحله و یا محلل آن‌ها نبوده، بلکه مربوط به غلظت و حرکت ذرات آن‌ها است، این خواص را به نام کولیگاتیف یاد می‌نمایند و عبارت از عملیه آسموس و فشار آسموتیک، تنزیل فشار بخار محلل در محلول، درجۀ انجماد و درجۀ غلیان محلول است.

• پروسۀ تساوی خود به خودی غلظت ماده منحله و محلل را در نتیجه حرکت ذرات آن‌ها به نام دیفیوژن یاد می‌نمایند.

• عبور آب یا کدام محلل دیگر را از غشای نیمه قابل نفوذ به نام عملیه آسموس یاد می‌نمایند.

• قوه که عبور محلل را از غشای نیمه قابل نفوذ به سمت محلول غلیظ مجبور می‌سازد، دارای همان خواص است که عبور گازات را از ظرف تحت فشار زیاد به ظرف دارای فشار کم مجبور می‌سازد. همین قوه وارده فی واحد سطح را در محلول‌ها به نام فشار آسموتیک یاد می‌نمایند.

• آلۀ مسلکی که توسط آن فشار محلول را اندازه می‌نمایند، به نام آسمو متر(Osmometer) یاد می کند.

• محلول‌های که دارای عین غلظت و فشار آسموتیک باشند، این محلول‌ها را به نام محلول‌های ایزوتانیک(Isotanic)یاد می‌نمایند.

• محلول‌های هایپرتونیک: در صورتی که غلظت و فشار اسموتیک کدام یکی از محلول‌ها با محلول ستندرد و قابل مقایسه به آن زیاد باشند، این محلول را به نام هایپرتونیک(Hypertonic) یاد می‌نمایند.

• محلول‌های هایپوتونیک: در صورتی که غلظت و فشار اسموتیک کدام یکی از محلول‌ها با محلول ستندرد و قابل مقایسه به آن کم باشند، این محلول بنام هایپوتونیک (Hypotonic) یاد می‌نمایند.

• تنزیل فشار بخار نسبی محلل در موجودیت ماده منحله (فشار بخار محلول‌ها) مساوی به سهم محلول ماده منحله می‌باشد.

• یک ماده وقتی غلیان می‌نماید که فشار بخار داخلی آن مساوی به فشار خارجی یعنی اتموسفیر گردد.

• تنزیل فشار بخار محلول‌ها سبب می‌شود تا بالای محلول‌ها به اندازه فشار خارجی وارد گردد که مساوی به فشار داخلی بین ذرات بوده باشد و محلول حالت جامد را اختیار نماید، یعنی به اندازه فشار اتموسفیر یا فشار خارجی بوده باشد.

• الکترولیت‌ها موادی اند که در اثنای حل شدن در محلل به آیون‌های چارج دار تفکیک و پارچه می گردند، کمیت و چارج آیون‌ها مربوط به خواص مادۀ تفکیک شده می‌باشد.

• یک مادۀ الکترولیت در محلول الکترولیت یا به مقدار کم به آیون تفکیک می‌شود ویا این که به مقدار زیاد به آیون‌ها تفکیک می گردد.

تمرین:

سؤالات چهار جوابه

1 - پروسهٔ تساوی خود به خودی غلظت مادهٔ منحله و محلل را در نتیجهٔ حرکت ذرات آن‌ها به نام --- یاد می‌نمایند.

الف – نفوذ ب – دیفیوژن ج – الف و ب هردو د – Eiffusion

2. انتشار مواد دارای ذرات بزرگ، دارای سرعت انتشار--- نسبت به موادی دارای ذرات کوچک اند.

الف – زیاد ب – کم ج – مساوی د – متوسط

3 - ناگفته نباید گذاشت این که همیشه د یفوژن از غلظت --- به طرف غلظت ---- آن مواد صورت می گیرد.

الف – زیاد، کم ب – کم، زیاد ج– مساوی، مساوی د – هیچکدام

4 - عبور آب یا کدام محلل دیگر را از غشای نیمه قابل نفوذ به نام ------- یاد می‌نمایند

الف – عملیهٔ آسموس ب – فشار آسموتیک ج – الف وب هردو د – هیچکدام

5 - یک ماده وقتی غلیان می‌نماید که فشار بخار داخلی آن مساوی به فشار ----- گردد.

الف – حرارت ب – خارجی یا اتموسفیر ج – فشاروارده به آن د – فشار داخلی

6 – تنزیل فشار بخار محلول‌ها سبب می‌شود تا بالای محلول‌ها به اندازه فشار خارجی وارد گردد که مساوی به فشار ---- بوده باشد و محلول حالت جامد را اختیار نمائید،

الف) داخلی بین ذرات ب) مساوی به فشار اتموسفیر ج) الف وب هردو د) هیچکدام

7 – محلول 5% گلوکوز با محلول 5% نمک طعام --- است

الف) هایپر تانیک ب) هایپوتانیک ج) ایزوتانیک د) هیچکدام

8 – به صورت عموم درجهٔ انجماد محلول‌ها نسبت به درجهٔ انجماد محلل خالص آن ----- است.

الف – پایین تر ب – زیاد تر از 0^0C ج – مساوی به 0^0C د – 100^0C

9 – الکترو لیتها موادی اند که در اثنای حل شدن در محلل به ---- تفکیک و پارچه می گردند.

الف – آیون‌ها ب – مالیکول‌ها ج – رادیکال‌ها د– کتیونها

10 – غیر الکترولیت‌ها موادی اند که در اثنای حل شدن در محلل به ---- پارچه می گردند.

الف – آیون‌ها ب – مالیکول‌ها ج – اتوم‌ها د– کتیونها

سؤالات تشریحی

1 – مرکب غیرمفر سلفونیل امابد $(C_6H_8O_2N_2S)$ در استیون (C_3H_6O) حل می گردد. فشار بخار محلول که از 5g آن در 10g استیون حاصل می گردد، در آن چقدر خواهد بود؟ فشار بخار استیون خالص دراین حرارت 400mm Hg است.

2 – 5g مرکب فارم امابد در 100g آب به حرارت 30^0C حل گردیده است، فشار بخار محلول مذکور $31.2mmHg$ است. اگر در حرارت مذ کور فشار بخار آب خالص 31.82mmHg باشد،

کتلهٔ مالیکولی آن را در یافت نماید.

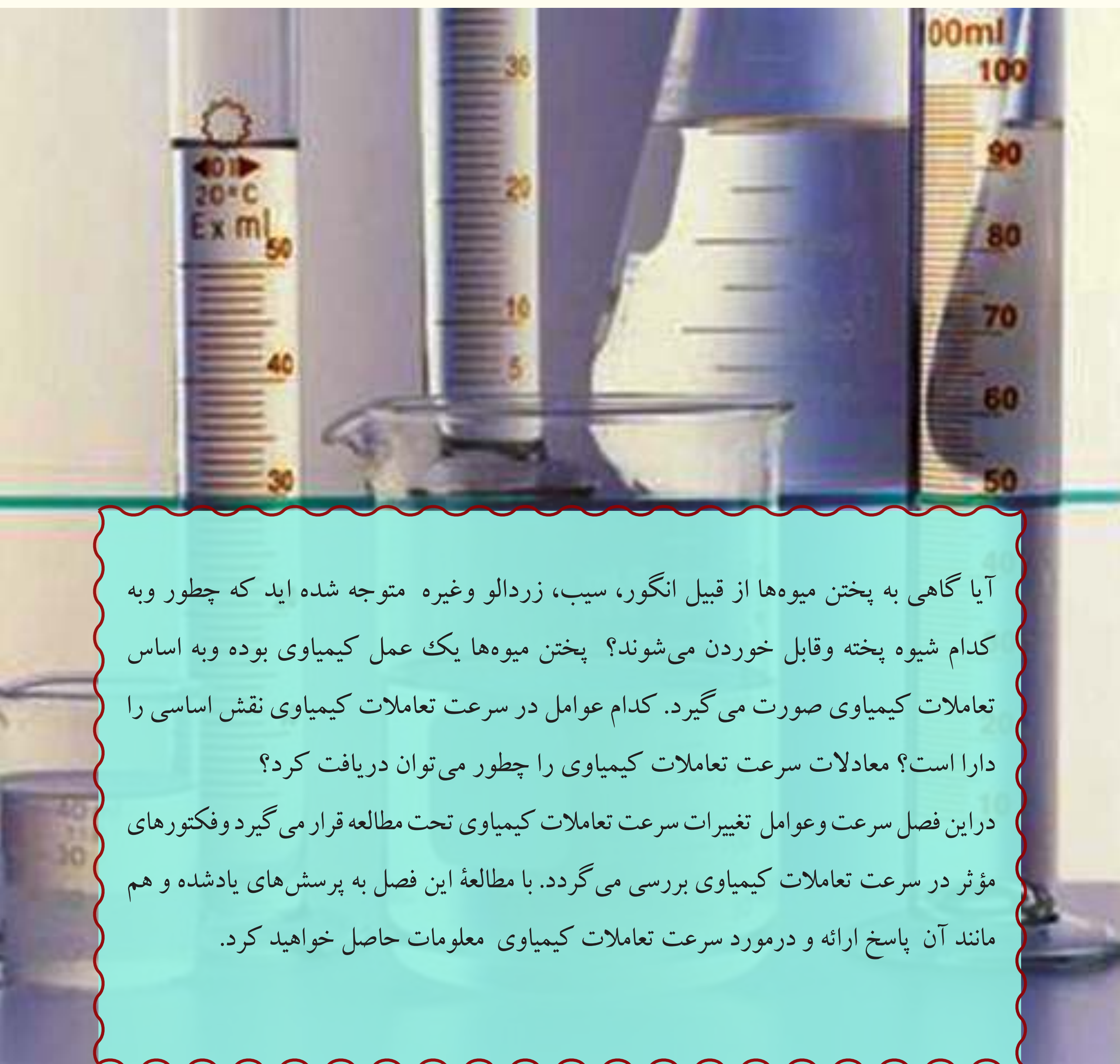
3 - چند گرام یوریا $(NH_2)_2CO$ را باید با 100g آب خالص علاوه نمایم تا در 0^0C، فشار بخار آب به اندازه 0,5 تور Tor کم گردد.

4 – نزول نقطهٔ انجماد محلول که از حل نمودن 2.4g یک مادهٔ عضوی در 75g بنزین حاصل گردیده است، مساوی به 0.975^0C – است. فورمول مالیکولی مادهٔ عضوی کدام است؟ در صورتکه ماده عضوی متشکله از کاربن و هایدروجن باشد

5 – کتلهٔ مالیکولی هیموگلوبین خون $6.86.10^4$ است، چقدر از هیموگلوبین در 100 ملی لیتر محلول برای ا یجاد فشار اسموتیک به مقدار 6,15 تور به حرارت 25^0C ضرورت است.

6 – درجهٔ انجماد بنزین خالص 5.4^0C است، زمانیکه 1.15g نفتالین در 100 گرام بنزین حل گردد، نقطه انجماد محلول حاصله مساوی به 4.95^0C خواهد شد، ثابت مولی (ثابت کریوسکوپیک) نزول انجماد بنزین 5.12 است، کتله مالیکولی نفتالین چقدر خواهد شد.

سرعت تعاملات کیمیاوی



آیا گاهی به پختن میوه‌ها از قبیل انگور، سیب، زردالو وغیره متوجه شده اید که چطور وبه کدام شیوه پخته وقابل خوردن می‌شوند؟ پختن میوه‌ها یک عمل کیمیاوی بوده وبه اساس تعاملات کیمیاوی صورت می گیرد. کدام عوامل در سرعت تعاملات کیمیاوی نقش اساسی را دارا است؟ معادلات سرعت تعاملات کیمیاوی را چطور می‌توان دریافت کرد؟

دراین فصل سرعت وعوامل تغییرات سرعت تعاملات کیمیاوی تحت مطالعه قرار می گیرد وفکتورهای مؤثر در سرعت تعاملات کیمیاوی بررسی می گردد. با مطالعۀ این فصل به پرسش‌های یادشده و هم مانند آن پاسخ ارائه و درمورد سرعت تعاملات کیمیاوی معلومات حاصل خواهید کرد.

۳ - ۱: سرعت تعاملات کیمیاوی

غرض بررسی انجام تعاملات کیمیاوی دو مطلب مورد نظر است، اول اینکه آیا تعامل از نظر انرژی و سایر پارامترها انجام پذیر است و یا خیر؟ مدت ضروری برای انجام تعامل چقدر است؟

کنیتیک کیمیاوی (Chemical Kinetics) سرعت و میخانیکیت تعاملات کیمیاوی را تحت مطالعه قرار می‌دهد؛ بنابر تعریف، سرعت تعاملات کیمیاوی تبدیل مواد اولیه رابه محصولات و مراحل مختلف تعامل را مشخص می‌سازد، به عبارهٔ دیگر کنیتیک کیمیاوی سرعت تعاملات، میخانیکیت یک تعامل و مسیر تبدیل مواد اولیه را به محصولات تعیین می کند. در معادلهٔ کیمیاوی جزئیات تبدیل مواد به یک دیگر معلوم نمی گردد؛بلکه فقط مواد اولیه و محصولات نهایی را نشان داده می تواند.

چرا کیمیادان‌ها به سرعت تعاملات کیمیاوی علاقه مند اند؟

1. کیمیا دان‌ها می‌خواهند تعاملات کیمیاوی را سرعت بخشند تامحصولات پر کیفیت و با کمیت را در اسرع وقت به دست آورند واز مواد اولیه صرفه جویی نمایند.

2. کیمیادان‌ها در پی دریافت کاهش سرعت یا توقف تعاملات نا خواسته اند تا ازاین طریق شرایط مناسبی را برای نگهداری و افزایش طول عمر مواد تعامل کننده در یافت نمایند.

معادلهٔ عمومی تعامل $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ را در نظر گرفته با استفاده از تعریف سرعت متوسط (سرعت متوسط عبارت از حاصل ضرب تغییرغلظت مواد اولیه و یا مواد محصول در فی واحد وقت می‌باشد) برای تعامل بالا می‌توان تحریر کرد:

$$V = \frac{\delta[A]}{\delta t}$$

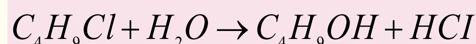
$$V = \frac{-1}{a}\frac{\delta[A]}{\delta t} = \frac{-1}{b}\frac{\delta[B]}{\delta t} = \frac{1}{c}\frac{\delta[C]}{\delta t} = \frac{1}{d}\frac{\delta[D]}{\delta t}$$ مستقل

معادلهٔ بالا سرعت نسبی مواد اولیه و محصول را ارائه می‌دارد.

سرعت تعاملات مربوط به مقدار مواد حاصل و یا مقدارمواد اولیه مصرف شده درفی واحد زمان در یک تعامل است که بیشتر به مولر فی ثانیه ارائه می گردد.

مثال اول:

تعامل مرکب C_4H_9Cl و آب را در نظر می گیریم:



$$C_4H_9Cl + H_2O \rightarrow C_4H_9OH + HCl$$

اگر در ابتدا تعامل رابا $0.1 mol/L$ بیوتایل کلوراید آغاز نماییم، به تدریج ازغلظت مرکب کاسته می‌شود. نمونه‌های نتایج تغییر غلظت بیوتایل کلوراید در جریان انجام تعامل اخذ و در جدول (1-3) درج گردیده است.

سرعت متوسط تعامل بالا در هر فاصلهٔ زمانی مثبت بوده و عبارت از تغییر غلظت مواد اولیه ویا مواد محصول در فی واحد وقت می‌باشد:

$$1\ldots = \frac{-\Delta[C_4H_9Cl]}{\Delta t} = \frac{-C_4H_9Cl \text{ تغییر در غلظت}}{\Delta t} = \text{سرعت}$$

دراین جا Δ تغییر و [ ] غلظت را افاده نموده و هم Δt تغییر فاصلهٔ زمانی بین دو اندازه گیری غلظت بوده و علامهٔ منفی(−) نشان می‌دهد که غلظت C_4H_9Cl کاسته شده است، برای تغییر ناچیزاز δ (علامهٔ دفرنسیال) استفاده می‌نمایند.

مطابق به جدول (3 - 1) بعد از 50 ثانیه غلظت بیوتایل کلوراید از 0.1 مولر به 0.0905 مولر تنزیل نموده، از این رو سرعت متوسط دراین نقطهٔ زمانی قرار زیر خواهد بود:

$$\text{سرعت متوسط} = \frac{-(0{,}0905-0{,}100)\, mol.L^{-1}}{(50-0)\, Sec} = 1{,}9\cdot 10^{-4}\, molar.Sec^{-1}$$

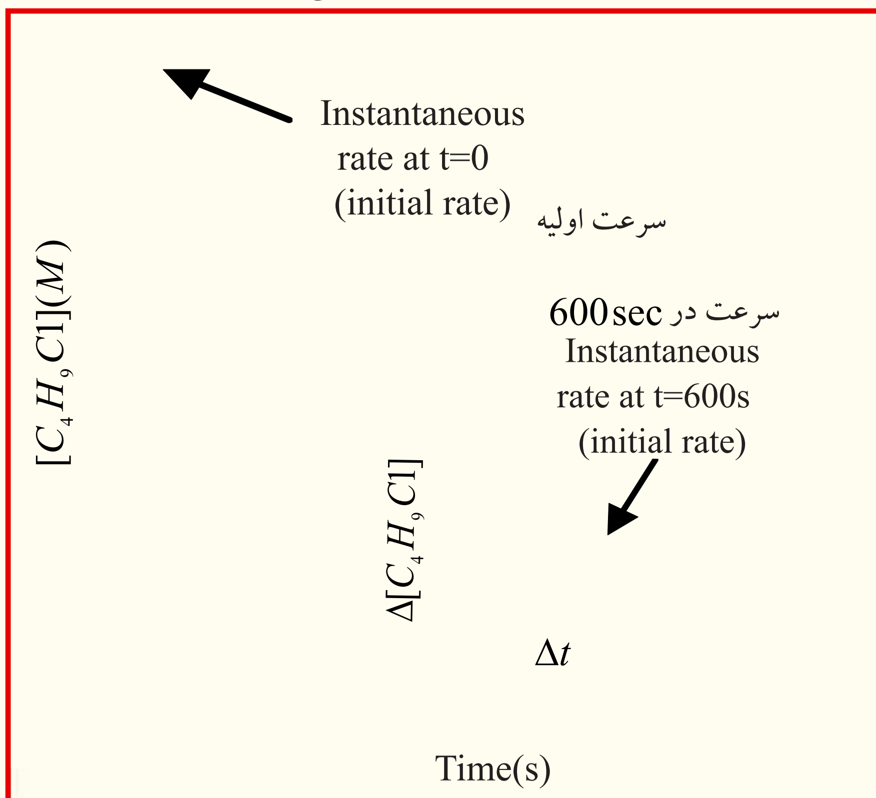
سایر سرعت‌ها نظر به تغییر وقت و غلظت مواد اولیه در جدول (3 - 1) درج گردیده است. طوریکه در جدول دیده می‌شود، سرعت متوسط با تغییر زمان و گذشت آن به تدریج کم شده و سر انجام زمانی می‌رسد که این سرعت ثابت باقی می‌ماند.

جدول (3 - 1) نتایج مربوط تعامل C_4H_9Cl با آب

وقت	غلظت بیوتایل کلوراید	سرعت متوسط به مول فی ثانیه
0	0.100	0
50	0.0905	$1.9\cdot10^{-4}$
100	0.0840	$1.7\cdot10^{-4}$
150	0.0741	$1.78\cdot10^{-4}$
200	0.0671	$1.6\cdot10^{-4}$
300	0.0549	$1.5\cdot10^{-4}$
400	0.0448	$1.3\cdot10^{-4}$
500	0.0368	$1.2\cdot10^{-4}$
800	0.0200	$1.16\cdot10^{-4}$

نتایج جدول بالا را می‌توان به شکل گراف زیر ارایه کرد. دراین گراف غلظت به مولر در محور y و زمان به ثانیه در محور X مشخص گردیده است.

نوع د یگر دریافت و ارایه سرعت تعامل به شکل سرعت لحظوی بوده، دراین صورت سرعت تعامل در هر لحظهٔ از زمان میل خط مماس بر منحنی تغییرات غلظت در فی واحد زمان درلحظهٔ خاص حاصل می گردد؛ به طور مثال: برای به دست آوردن سرعت لحظوی در زمان t = 400sec برای تعامل بالا می‌توان مثلث قایم الزاویه ترسیم کرد که وتر آن خط مماس بر منحنی گراف باشد. یک ضلع آن را در حدود 400sec تا 800sec (این حدود دلخوا است) و نقاطهٔ متناظر آن را بالای محور غلظت به ترتیب 0.042molar و 0.017molar می‌توان به دست آورد.



شکل (3 - 1): غلظت بیوتایل کلوراید برحسب زمان

$$\text{میل خط مماس} = tga = \frac{\text{ضلع مقابل}}{\text{ضلع مجاور}}$$

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

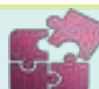
$$\text{سرعت در زمان } 400s = \text{میل خط مماس } \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{0.042-0.017}{800-400} = \frac{0.025}{400} = 0.0000627 = 6.2 \cdot 10^{-5}\, m/s$$

۳ – ۲: اندازه گیری سرعت تعاملات

اندازه گیری سرعت تعاملات کیمیاوی ساده نبوده؛ زیرا اندازه گیری دقیق تغییرات غلظت به آسانی امکان پذیر نیست. تعاملاتی که سرعت آن‌ها بطی باشد، می‌توان در فاصله‌های زمانی مختلف،

مقداری از مخلوط مواد تجزیه شده را خارج و تغییرات غلظت را اندازه گیری کرد که برای این منظور می‌توان از آلهٔ به نام سپکترفوتو متر استفاده به عمل آورد.

در تعاملاتی که با سرعت انجام می‌پذیرد، نمی‌توان از این اله برای اندازه گیری سرعت استفاده به عمل آورد، به علتی که در فاصلهٔ زمانی نمونه گیری و اندازه گیری غلظت، ممکن تغییراتی در غلظت آن رونما گردد، دراین صورت اندازه گیری دقیق نمی‌باشد. برای جلوگیری از همچو خطاها می‌توان بعد از گرفتن مقداری از مخلوط، دفعتاً آن را به مواد دیگر تعامل داد. در تعاملات سریع، مخلوط نمودن مواد اولیه در نتایج درست نقش اساسی را دارا است؛ زیرا مخلوط نمودن مواد در مدت کم امکان پذیر نیست.



توجه نمایید (معلومات اضافی)

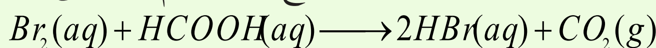
یک روشی از اندازه گیری سرعت تعاملات تجزیوی گازات عبارت از روش کروماتوگرافی می‌باشد، دراین روش، بعد از نمونه گیری، نمونه را به سرعت در دستگاه کروماتوگرافی داخل می‌نمایند ودر مدت چند ثانیه به نوعیت ماده وغلظت آن پی می‌برند.

روش دیگر، عبارت از استفاده از دستگاه های نوری؛ مانند: حجرهٔ فوتو الکتریکی وسپکتر شناسی است. علاوتاً روش‌های دیگری نیز موجود است که تعیین غلظت را برحسب یک میلیونم حصهٔ در فی ثانیه انجام می‌دهند



فعالیت

دریک تعامل دلچسپ که بین محلول برومین وفارمیک اسید به حرارت ثابت صورت می گیرد وجریان آن طوری است که آب برومین سرخ رنگ را بالای محلول بی رنگ فارمیک اسید علاوه می‌نمایند، محلول حاصله در ابتدا رنگ سرخ و بعداً کم رنگ می گردد:



$$Br_2(aq) + HCOOH(aq) \longrightarrow 2HBr(aq) + CO_2(g)$$

سرخ رنگ   بی رنگ   بی رنگ   بی رنگ

با پیشرفت تعامل محلول به کلی بی رنگ می گردد.

محلول 1.5 مولر و 2 مولر Br_2 و $HCOOH$ را تهیه نموده واجرات زیر را انجام دهید.

1 - محلول 1.5 مولر Br_2 و $HCOOH$ را به مقدار معین یک جا نماید و مدت زمان بی رنگ شدن آن را یادداشت نماید.

2 – محلول 2 مولر Br_2 و $HCOOH$ را به مقدار معین یک جا نماید، مدت زمان بی رنگ شدن آن را یادداشت نمایید و به پرسش‌های زیر پاسخ دهید:

1 – سرعت متوسط را در دو حالت یادشدهٔ بالا در یافت نمایید. آیا آن‌ها از هم تفاوت دارند؟

2 – سرعت متوسط تعامل را برحسب تولید HBr بدست آورید.

3 – گراف غلظت – زمان تعامل را برای مصرف Br_2 و تولید HBr رسم نمایید.

۳–۳: معادلهٔ سرعت تعاملات

طوری که قبلاً مطالعه گردید، غلظت مواد اولیه در سرعت تعاملات کیمیاوی نقش اساسی را بازی نموده و رابطه بین غلظت و سرعت را به نام «معادله سرعت» یاد می‌نمایند. قابل یاد آوری است این که معادلهٔ سرعت را نمی‌توان به اساس معادلهٔ تعامل مشخص ساخت. باید معاد لهٔ سرعت را به طریقه‌های تجربی به د ست آورد؛ بنابراین باید بین ضریب‌ها مواد اولیه در معادلهٔ تعامل و قانون سرعت رابطه موجود باشد.

۳–۴: درجهٔ تعامل

اگر توان‌های غلظت مواد اولیه در معادلهٔ سرعت تعاملات کیمیاوی با هم جمع گردد، درجهٔ تعامل کیمیاوی حاصل می‌شود. در صورتیکه درجهٔ تعامل نسبت به یک جز تعامل مدنظر باشد، توان عبارت از غلظت همان جز در معادلهٔ سرعت تعامل است؛به طور مثال:

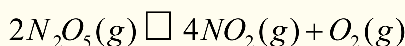


$A + 2B + C \rightarrow D + E$

در این جا فرض می‌نماییم که معادلهٔ عمومی سرعت تعامل بالا که توسط تجربه حاصل گردیده باشد، عبارت است از:

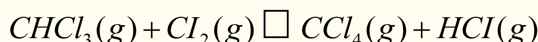
$$\text{سرعت} = \frac{-d[A]}{dt} = K[A][B]^2$$

بنا براین تعامل به صورت عموم درجه سوم $(1 + 2 = 3)$ بوده، نظر به A درجهٔ اول و نظر به B درجهٔ دوم و از لحاظ C درجهٔ صفر است، به مثال‌های زیر توجه نمایید.



$2N_2O_5(g) \square\ 4NO_2(g) + O_2(g)$

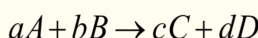
$V = K.[N_2O_5]$



$CHCl_3(g) + CI_2(g) \square\ CCl_4(g) + HCI(g)$

$V = K[CHCI_3]\ [CI_2]^{\frac{1}{2}}$

معادلات سرعت دراین دو نوع تعامل به اساس تجربه تعیین گردیده اند، معادله سرعت برای بیشتر تعاملات به صورت عموم قرار زیر است:



$aA + bB \rightarrow cC + dD$

$\text{سرعت}\,V = K[A]^m[B]^n$ -------------------------------2

درجهٔ مجموعی تعامل عبارت از (m+n) است.

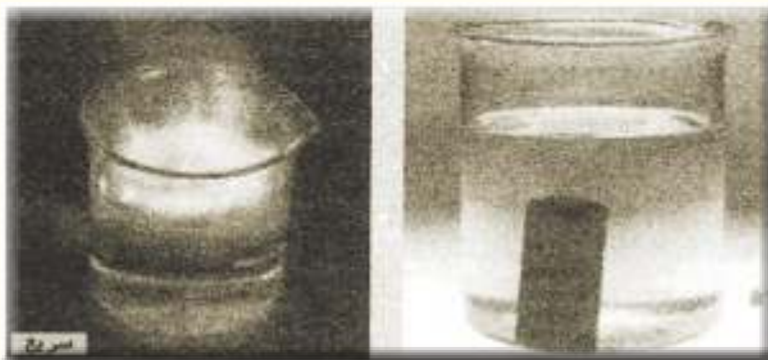
۳ – ۵. عوامل مؤثر در سرعت تعاملات کیمیاوی

عوامل مختلفی در سرعت تعاملات کیمیاوی تأثیر دارد که مهم ترین آن‌ها قرار زیر است:

- خواص مواد تعامل کننده
- حالت‌های فزیکی مواد تعامل کننده
- غلظت
- حرارت
- کتلست ها

۳–۵–۱. خواص مواد تعامل کننده

گرچه خواص مواد تعامل کننده در بهبود سرعت تعاملات کیمیاوی بیشتر مطرح نمی‌باشد؛ اما نسبت به عوامل دیگر معتبر تر است؛ بطورمثال: تعامل آهن با آب خیلی‌ها کند بوده، در حالیکه تعامل پوتاشیم با آب باانفجار همراه است. شکل‌های زیر جریان تعاملات بالا را نشان می‌دهد:

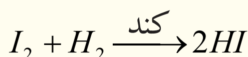


شکل (3 - 2): الف) تعامل آهن با آب(ب) تعامل آب با پوتاشیم

به تعاملات زیر توجه نمایید



$$Cl_2 + H_2 \xrightarrow{\text{سریع}} 2HCl$$



$$I_2 + H_2 \xrightarrow{\text{کند}} 2HI$$

دراین تعاملات باتنقیص فعالیت هلوجن‌ها تحت عین شرایط تعامل بطی می گردد.

۳–۵–۲. حالت فزیکی مواد تعامل کننده (سطح تماس)

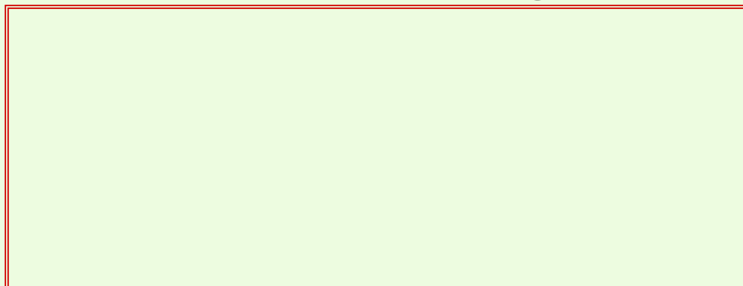
هر قدر که اندازهٔ ذرات مواد تعامل کنندهٔ کوچک و سطح تماس مواد زیاد تر باشد، تعداد برخوردهای مواد بیشتر شده و در نتیجه سرعت تعامل بیشتر می گردد. تعامل بین مواد مختلف در فازهای که چنین امکانات را برای آن‌ها فراهم می‌نماید، سریع تر خواهد بود؛ به این اساس به صورت عموم تعامل در فاز گاز بیشتر نسبت به فاز مایع وجامد می‌باشند. پودر نمودن مواد جامد در سرعت تعامل آن‌ها کمک می‌نماید. تعامل بین مواد در فازهای مختلف (جامد و گاز) نسبت کم بودن سطح تماس بطی تر است؛ به طور مثال: تعامل گاز هایدروجن با بخارات کلورین به مراتب سریع از تعامل گاز هایدروجن با آیودین جامد می‌باشد.



فعالیت

شکل‌های زیر سوختن چوب‌ها را نشان می‌دهند. سوختن چوب در کدام یکی از شکل‌های زیر سریع تر است؟

مشاهدات تان را به دلایل توضیح نمایید.

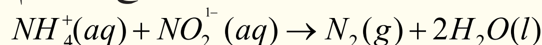


شکل (3 – 3) سوختن چوب‌ها به اندازهای مختلف.

۳–۵–۳: تأثیر غلظت بالای سرعت تعاملات کیمیاوی

سرعت تعاملات کیمیاوی، بیشتر به غلظت مواد تعامل کننده رابطه دارد. ازدیاد غلظت مواد تعامل کننده باعث ازدیاد سرعت تعامل می گردد، دراین صورت مالیکول‌ها وذرات باهم تجمع نموده و شرایط برخورد مالیکول‌ها وذرات زیاد شده، در نتیجه غلظت محصولات تعامل زیاد می گردد. در تعاملات کیمیاوی که مواد تعامل کننده حالت گاز را داشته باشد، ازدیاد فشار سبب ازدیاد غلظت شده وهم باعث سرعت تعاملات کیمیاوی می گردد.

طوری که قبلاً ذکر گردید، با گذ شت زمان سرعت تعاملات کیمیاوی بطی شده و علت آن این است که غلظت مواد تعامل کننده کم می گردد. مطلب بالا را به اساس معادلهٔ زیر توضیح می‌نمایم:



$$NH_4^+(aq) + NO_2^{1-}(aq) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(l)$$

چون از یک مول NH_4^+ و یک مول NO_2^{1-} دراین تعامل یک مول N_2 تولید می گردد، به اساس حجم نایتروجن آزاد شده، سرعت تعامل را می‌توان تعیین کرد، تعامل مواد اولیه یادشدهٔ بالا را با غلظت‌های مختلف آن‌ها انجام داده و سرعت اولیه (سرعت لحظوی در زمان $t = 0$) را در چند ین تجربه محاسبه و نتایج آن را در جدول درج می‌نماییم.

جدول (3-2): نتایج تجارب اجرای تعامل NH_4^+ و NO_2^{1-} در محیط آبی $25^0\,C$:

شماره تجارب	غلظت اولیه NO_2^{1-}به molar	غلظت اولیه NH_4^+به molar	سرعت اولیه مشاهده شده molar /sec
1	0.01	0.2	$5.4 \cdot 10^{-7}$
2	0.03	0.2	$1.62 \cdot 10^{-6}$
3	0.01	0.13	$3.5 \cdot 10^{-7}$

طوریکه از جدول (۳-۲) نتیجه گیری می‌شود، تغییر غلظت هر یک از آیون های $\overset{+}{NH}_4$ یا NO_2^{1-} باعث تغییر سرعت می‌شود. از مقایسهٔ تجربه 1 و 2 چنین نتیجه باید گرفت که با سه مرتبه ازدیاد غلظت NO_2^{1-} و ثابت باقیماندن غلظت $\overset{+}{NH}_4$، سرعت تعامل سه چند افزوده شده؛ پس توان NO_2^{1-} در معادلهٔ سرعت یک است.

از مقایسه تجربهٔ 1 و 3 نتیجه می‌شود که اگر غلظت NO_2^{1-} ثابت باقی ماند، غلظت $\overset{+}{NH}_4$ به نست اعداد تام تغییر نه کرده، بلکه کسری می‌باشد؛ پس برای به دست آوردن توان $\overset{+}{NH}_4$ یعنی X، میتوان چنین عمل کرد:

سرعت اولیه $V_0 = K[NH_4^+]^X[NO_2^-]$

$$\frac{V_0(1)}{V_0(3)} = \frac{K[NH_4^+]_1^x[NO_2^-]}{K[NH_4]_3[NO_2^-]} = \left\{\frac{K\ [NH_4]_1}{K\ [NH_4]_3}\right\}^X$$

اطراف رابطهٔ بالا را لوگارتم گرفته، حاصل می‌شود که:

$$\log\frac{V_0(1)}{V_0(3)} = X\log\frac{[NH_4^+]_1}{[NH_4]_3}$$

$$\log\frac{5.4\cdot10^{-7}}{3.51\cdot10^{-7}} = x\log\frac{0.2}{0.13}$$

$$\log1.54 = x\log1.54$$

$0.2 = X\cdot0.2$ یا $X = \frac{0.2}{0.2} = 1$

چون X=1 است، پس می‌توان نتیجه گرفت که سرعت این تعامل مستقیماً متناسب به غلظت NO_2^{1-} و NH_4^+ است، در این صورت میتوان تحریر کرد که:

$$\text{سرعت} = K.[NH_4^+][NO_2^{1-}]$$

$$K = \frac{\text{سرعت}}{[NH_4^+][NO_2^-]}$$

دراین جا K ثابت سرعت است. $K = \frac{5.4\cdot10^{-7}mol\cdot L^{-1}\cdot S^{-1}}{(0.01mol\cdot L^{-1})(0.2mol\cdot L^{-1}}= 2.7\cdot10^{-5}L^{-1}\cdot mol\cdot s^{-1}$



فعالیت

بادر نظر داشت ارقام تغییر غلظت مواد تعامل کننده درج شده در جدول (2 – 3) گراف‌های وابسته گی غلظت مواد تعامل کننده و سرعت را ترسیم کنید، طوری که در ستون افقی سرعت ودر ستون عمودی غلظت را در نظر بگیرید.

۳ – ۶ تأثیر حرارت بالای تعاملات کیمیاوی

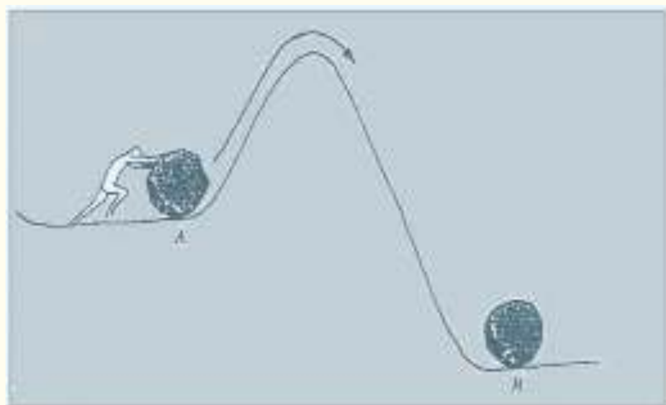
سرعت بیشتر تعاملات کیمیاوی با ازدیاد حرارت زیاد می‌شود. تأثیر حرارت را می‌توان درتعاملات بیالوژیکی؛ مانند: رشد ونموی نباتات و میتابولیزم حیوانات ملاحظه کرد؛ اما سؤال ایجاد می‌شود که چرا در یک تعامل کیمیاوی تمام مالیکول‌ها همزمان به محصول تبدیل نمی‌شود؟ چرا ازدیاد حرارت باعث ازدیاد سرعت تعامل می‌شود؟ چرا سرعت تعاملات مواد مختلف می‌باشد؟

طبق نظریهٔ حرکی گازات، ازدیاد حرارت باعث ازدیاد انرژی حرکی متوسط مالیکول‌های گازات می‌شود؛ به این سبب گفته می‌توانیم که افزایش سرعت تعامل مربوط به ازدیاد انرژی حرکی مالیکول‌های مواد اولیه است؛به طورمثال:در تعامل تبدیل ایزونیتریل($- N \equiv \bar{C}$) مشاهده می‌شود که بلند رفتن حرارت سبب افزایش سرعت تعامل می گردد. گراف این تعامل درجه اول را در شکل زیر دیده می‌شود:

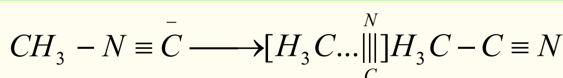
شکل (3 – 4): گراف تغییرات ثابت سرعت تعامل درجه اول تبدیل میتایل ایزونیتریل برحسب حرارت

در سال 1888 ارهینوس (Arrhenius) پیشنهاد کرد که برای اجرای هر تعامل به یک مقدار حد اقل انرژی ضرورت است. مطلب بالا را به یک مثال ساده فزیکی توضیح می‌نمایم. یک پارچه سنگی که در سطح A قرار دارد، دارای انرژی پوتنسیال زیاد تر (ناپایدار تر) نسبت به سطح B است؛ اما با آن هم برای انتقال سنگ از موقعیت A به B لازم است تا از قله واقع بین این دو موقعیت قرار شکل زیر عبور کرد:

مسیر یک تعامل کیمیاوی نیز به همین گونه بوده، یک مالیکول باید دارای یک مقدار حد اقل انرژی باشد تا بتواند بر قوه‌های بین اتوم‌ها در مالیکول اولیه غالب گردد و آن‌ها را از هم مجزا ساخته، زمینهٔ تعامل بعدی میسر گردد و روابط جدید بین اتوم‌ها برقرار شود؛ به طور مثال: در مالیکول میتایل ا یز و نیتر یل ($CH_3 - N \equiv \bar{C}$) گروپ $C \equiv N$ در مالیکول آن تغییر ساختمان نمایند:



شکل(3 - 5) گراف انرژی پوتنشیال یک کلوله سنگ:



$$CH_3 - N \equiv \bar{C} \longrightarrow [H_3C \ldots \overset{N}{\underset{C}{|||}}] H_3C - C \equiv N$$

میتایل ایزونیتریل   استونیتریل به حالت گذار

گرچه رابطه بین C–C در استونیتریل نسبت به رابطهٔ یگانهٔ C – N پایدار است؛ اما غرض قطع رابطه ورسیدن به حالت گذار به انرژی نیاز است:

ارهینوس مانع انرژیکی بین مادهٔ اولیه وبلند ترین نقطهٔ مسیر تعامل را به نام انرژی فعال سازی((Activation « E_a» یاد کرد. موصوف ترتیب قرار گرفتن اتوم‌ها را در یک نقطه با بلندترین انرژی «قله » به نام ترکیب کامپلکس فعال شده یاد نمود.

شکل(3 - 6): انرژی ضروری برای تغییر ساختمان میتایل ایزو نیتریل

تعامل تبدیل میتایل ایزو نیتریل به استو نیتریل نوع تعامل اگزوترمیک(حرارت دهنده) بوده، بنابراین محصول تعامل (استونیتریل) دارای انرژی کمتر نسبت به مادهٔاولیه آن می‌باشد؛ اما تعامل برعکس آن (تبدیل استیو نیتریل به میتایل ایزو نیتریل) نوع تعامل اندو ترمیک(حرارت گیرنده) است و انرژی فعال سازی غرض تعامل رجعی آن عبارت ا ز $\Delta E + E_a$ است، طوریکه در گراف داده شده است.

۳ – ۷: معادله ارهینوس

ارهینوس دریافت نمود که افزایش سرعت با ازدیاد حرارت رابطه خطی را دارا نمی‌باشد وبرای بیشتر تعاملات معادلهٔ ثابت سرعت بر حسب حرارت قرار زیر است (این معادلهٔ ارهینوس بوده و به گراف 3 – 4 مطابقت دارد):

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\log K = \log A - \frac{E_a}{2.30.RT}$$

$$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$$

$$(Y = b + ax)$$

در معادلهٔ یادشده K ثابت سرعت، E_a انرژی فعال کننده و R ثابت گازات است. این معادله نشان می‌دهد که گراف $\log K$ برحسب $\frac{1}{T}$ خط مستقیم است. A (مقدار ثابت) فکتور احتمالی تصادمات (Frequency factor) تعداد تصادمات در فی واحد زمان بوده که به تعداد تصادمات به جهت مناسب مربوط می‌باشد. با ازدیاد E_a، K کوچک شده وسرعت تعامل با ازدیاد انرژ ی فعال کننده E_a کم می‌شود.

درمعادلهٔ ارهینوس میل خط مساوی $-\frac{E_a}{2.30\cdot RT}$ و در نقطهٔ تلاقی $\frac{1}{T} = 0$، $\log K = \log A$ است؛

به این اساس می‌توان گراف $\log K$ را برحسب $\frac{1}{T}$ ترسیم و E_a مشخص ساخت.

در صورتی که ثابت سرعت در حرارت‌های T_1 و T_2 به ترتیب K_1 و K_2 باشد؛ دراین صورت نوشته کرده می‌توانیم که:

$$\log K_1 = \log A - \frac{E_a}{2.30\cdot RT_1}$$

و در T_2

$$\log K_2 = \log A - \frac{E_a}{2.30\cdot RT_2}$$

با تفریق $\log K_2$ از $\log K_1$ داریم که:

$$\log K_1 - \log K_2 = \left(\log A - \frac{E_a}{2.30\cdot RT_1}\right) - \left(\log A - \frac{E_a}{2.30\cdot RT_2}\right)$$

با ساده نمودن معادله بالا دریافت می گردد که:

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{2.30\cdot R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

به اساس معادلهٔ بالا می‌توان یکی از پنج پارامتر(K_1، K_2 , T_1، T_2 و E_a) را که چهار آن معلوم باشد، دریافت کرد.

مثال

سرعت تجزیهٔ گاز N_2O_5 در حرارت‌های مختلف مطالعه گردیده است ونتایج آن در جدول زیر درج است، E_a را به تعاملات مذکور محاسبه نمایید.

جدول (3 - 3): مشخصات ونتایج تجزیهٔ N_2O_5

t^0C	$T(K)$	$\frac{1}{T}(K^{-1})$	$K(S^{-1})$	$\log K$
0	273	$3.66\cdot10^{-3}$	$3.26\cdot10^{-7}$	-6,5
25	298	$3.36.10^{-3}$	$3.46\cdot10^{-5}$	-4,46
35	308	$3.24\cdot10^{-3}$	$1.35\cdot10^{-4}$	-3,87
45	318	$3.14\cdot10^{-3}$	$2.98\cdot10^{-4}$	-3,53
55	328	$3.05\cdot10^{-3}$	$1.5\cdot10^{-3}$	-2,84
65	338	$2.95\cdot10^{-3}$	$4.87\cdot10^{-3}$	-2,91

در جدول بالا S ثانیه و K حرارت مطلقه را افاده می کند.

حل: ابتدا باید معکوس حرارت مطلقه و $\log K$ را به حرارت‌های مختلف دریافت نماییم واین نتایج در جدول بالا درج گردیده است.

گراف تغییرات $\log K$ بر حسب $\frac{1}{T}$ در شکل (3–7) ترسیم گردیده است.

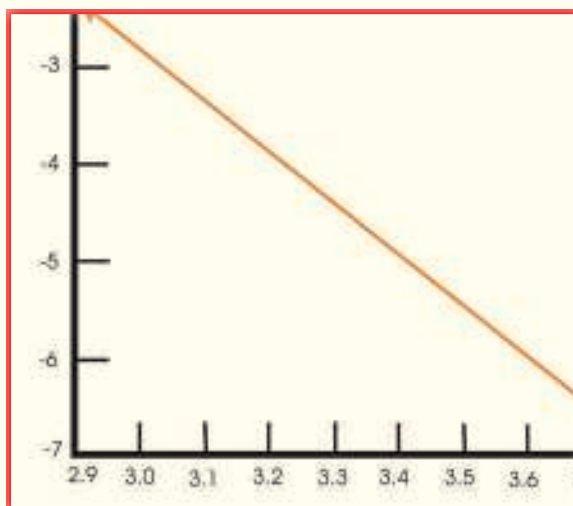
$$\text{میل خط} = \frac{\log \Delta K}{\Delta \frac{1}{t}} = -5.4\cdot10^3\cdot k^{-1}$$

$$\text{میل}=\frac{E_a}{2.30\cdot R}$$

$$E_a = 2{,}30\,.R\,.\ \text{میل خط}$$

$$E_a = 2.30\cdot 8.31 j\cdot mol^{-1}K^{-1}\cdot(-5.39\cdot10^3 k^{-1})$$

$$E_a = 103\frac{kjoul}{mol}$$



شکل (3 – 7) گراف logK برحسب معکوس زمان در تجزیه N_2O_5

مثال:

ثابت سرعت برای تعامل H_2 و I_2 جهت تشکیل HI در 400^0C مساوی به $0.0234Lmol^{-1}.s^{-1}$ و در 500^0C مساوی به $0.750L\ \cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$ است. E_a رادراین تعامل محاسبه نمایید.

حل:

$$K_1 = 0.0234Lmol^{-1}\cdot s^{-1} \quad , \ T_1 = 400^0C + 273 = 673K$$

$$K_2 = 0.750\ L\ \ mol^{-1}.s^{-1} \quad , \ T_2 = 500^0C + 273 = 773K$$

$$\log\frac{K_2}{K_1} = \frac{Ea}{2.3R[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}]}$$

$$E_a = \frac{2.30(8.314j\,mol^{-1}\cdot K^{-1})\left\{\frac{0.750mol^{-1}S^{-1}}{0.0234mol^{-1}S^{-1}}\right\}}{\left(\frac{1}{673}K^{-1} - \frac{1}{773}K^{-1}\right)}$$

$$E_a = 1.5\cdot 10^5\ j.mol^{-1} = 150kjoul\cdot mol^{-1}$$

۳ – ۸: نظریه Collision یا تصادم ذرات در مواد تعامل کننده

برای انجام هر تعامل کیمیاوی لازم است تا ذرات مواد تعامل کننده باهم تصادم نمایند. این نظریه نیز به اساس تصادم ذرات مواد تعامل کننده استوار است، این تصادم‌ها باید سه برتری داشته باشد.

الف – تعداد تصادم‌ها باید زیاد باشد.(Z)

ب – سمت گیری ذرات باید معین باشد. (P)

ج – انرژی ذرات هنگام بر خورد باید زیاد باشد.

این سه برتری‌ها ثابت سرعت تعامل (K)ذرا ت تعامل را مشخص می‌سازد.

$$K = zfp$$

دراین فرمول k ثابت سرعت، zتعداد تصادم، f کسری از ذرات تصادم کننده و p سمت گیری مناسب را افاده می‌نماید.

الف - تعداد تصادمات (z): طبق این نظریه، سرعت تعامل به تعداد تصادمات بین ذرات تعامل کننده (در فی واحد حجم نظر به زمان) بستگی دارد. باید ذرات مواد تعامل کننده بیشترین تصادمات را بین هم داشته باشند تا سرعت تعاملات افزایش یابد. با ازدیاد غلظت، تعداد تصادمات ذرات زیاد شده و سرعت تعاملات بیشتر می گردد.

در نتیجهٔ برخورد بین مالیکول‌ها تبادلهٔ انرژی صورت می گیرد؛ بنابراین یک مالیکول زمانی از مانع انرژیکی عبور می‌نماید که انرژی ضروری را کسب کند. طوری که در گراف شکل (3 – 11) دیده می‌شود، با افزایش حرارت تقسیم انرژی بین مالیکول‌ها توسعه پیدا نموده و بیشتر مالیکول‌ها

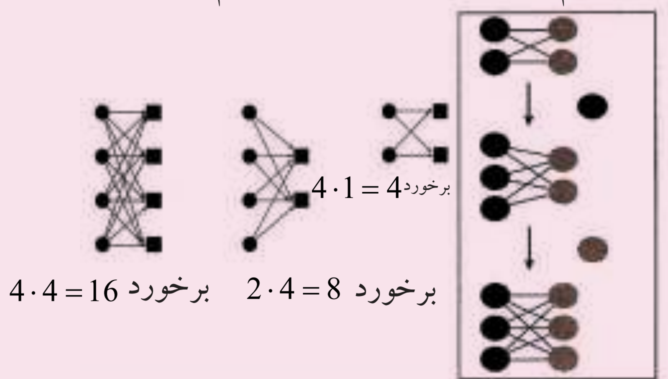
حد اقل انرژی حرکی ضروری را برای عبور از مانع انرژیکی دارا می‌باشند؛ بنابراین با زیاد شدن حرارت سرعت تعاملات کیمیاوی زیاد می گردد. ازدیاد انرژی باعث تزاید تصادمات بین مالیکول‌ها شده وسرعت تعامل نیز تزاید حاصل می‌نماید.

اگر تعداد ذرات مواد تعامل کننده اولی مساوی به n و دومی آن مساوی به m باشد، تعداد تصادم‌ها مساوی) $Z = n \cdot m$است.

مثال: تعداد ذرهٔ مواد تعامل کننده اولی ودومی دریک سیستم به ترتیب 4، 2 و 4، 4 و2،2 بوده، تعداد تصادم‌ها را محاسبه نمایید.

حل:

چون $Z = n \cdot m$است، پس:



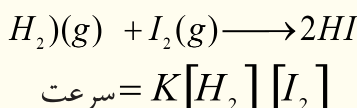
شکل (3 – 8) تصادم ذرات در مواد تعامل کننده

ب – سمت گیری ذرات در هنگام تصادم ها

قابل یاد آوری است این که هر تصادم منجر به تعامل کیمیاوی نمی گردد. تصادم‌ها باید از نظر فضایی مؤثر باشد، یعنی تصادم در جهت مناسب صورت گیرد؛ به طور مثال:

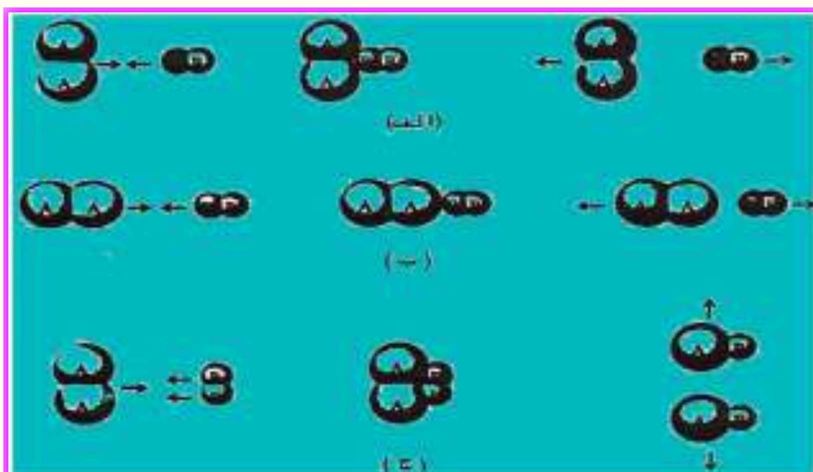
در مخلوط H_2 و I_2 به حرارت وفشار عادی، هر مالیکول در حدود 10^{10} تصادم در فی ثانیه با مالیکول‌های دیگر نموده، اگرتمامی تصادمات بین H_2 و I_2 منجر به تشکیل HI می گردید، بایدتعامل کمتر از یک ثانیه انجام میشد، لاکن به چشم دیده شده است که در حرارت اتاق تعامل بین H_2 و I_2 بسیار بطی بوده؛ زیرا تمامی تصادمات منجر به تعامل نشده؛ بلکه از 10^{10}تصادم صرف یکی آن منجر به تعامل می گردد که جهت مناسب وانرژی کافی برای عبور از مانع را دارا بوده و شرایط لازمه را برای تعامل دارد. با زیاد شدن هر 10^0C حرارت سرعت تعامل H_2 و I_2 زیاد می گردد.

شکل(3 – 9) جهت مناسب بر خوردها را بین مالیکول‌های H_2 و I_2 درتعامل نشان می‌دهد:



$$H_2)(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI$$

$$\text{سرعت} = K[H_2][I_2]$$



شکل (3– 9) جهت مؤثر در تصادمات بین مالیکول‌های ایودین وهایدروجن در تعامل:

الف – تعامل صورت نمی گیرد.

ب – تعامل صورت نمی گیرد.

ج تعامل صورت می گیرد.



فعالیت

در تعامل $NO(g)+Cl_2(g)\longrightarrow NOCl(g)+Cl(g)$ ممکن مطابق به شکل زیر دو تصادم صورت خواهد گرفت، شما عدم تعامل و یا صورت گرفتن تعامل کیمیاوی را بادلیل منطقی بیان بدارید



شکل (3 - 10) تصادم بین ذرات

ج - انرژی ذره‌ها هنگام تصادم(F)

تصادمات علاوه بر جهت گیری مناسب، باید دارای انرژی کافی نیز باشد تا تعامل صورت گیرد.
به این اساس به کمک نظریهٔ تصادمات، تأثیر گرما (حرارت) را بالای سرعت تعاملات کیمیاوی قرار زیر می‌توان تفسیر کرد:
با ازدیاد حرارت، ضمن زیادشدن تصادمات، انرژی حرکی ذرات مواد تعامل کننده و تعداد ذرات تعامل کننده با تصادمات زیاد شده، سرعت تعامل سریع تر می‌شود؛ دراین مورد تحت عنوان تأثیر حرارت با لای سرعت تعاملات کیمیاوی معلومات مفصل می‌توانید کسب نماید.



شکل(3 – 11): توریع انرژی حرکی برای نمونه‌های گازات به حرارت‌های مختلف

نواقص فرضیهٔتصادم

فرضیهٔ تصادم ذرات دارای نواقص نیز بوده که نواقص عمدهٔ آن قرار زیر است:

1 - نظریهٔ تصادم ذرات برای موادی صدق می‌نماید که ساده بوده ودر فاز گازی قرار داشته باشد؛ اما در محلول‌ها صدق نمی‌کند؛ زیرا در محلول‌ها فاصله بین ذرات تعامل کننده کم است و نمی‌توان ذرات را مانند گازات مستقل از هم دیگر تصور کرد.

2 – در نظریهٔ تصادم، ذرات تعامل کننده به شکل گروپی وسخت در نظر گرفته می‌شود.

3 – در نظریهٔ تصادم صرف حرکت انتقالی ذرات تعامل کننده در نظر گرفته می‌شود؛ اما حرکت دایره یی و اهتزازی ذرات نیز در سرعت تعاملات کیمیاوی نقش دارد.

4 – توسط نظریهٔ تصادم ذرات نمی‌توان انرژی فعال سازی تعاملات را محاسبه کرد، ازین سبب نظریات دیگری مطرح گردید که از جمله نظریهٔ حالت عبوری می‌باشد.

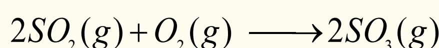
۳ - ۹: کتلست‌ها

موجودیت کتلست‌ها در تعاملات کیمیاوی سبب تغیر سرعت تعاملات می گردند. کتلست‌ها موادی اند که در تعاملات سهم گرفته، تعاملات را سریع و یا بطی ساخته؛ اما خود به مصرف نمیرسند.
این عمل کتلست‌ها در یک مرحلهٔ تعامل به مصرف رسیده ودر مرحلهٔ دیگر تعامل دوباره تشکیل

می‌گردند. در تعاملات هایدروجنیشن الکین ها، نیکل ویا پلاتین به حیث کتلست به کار رفته، این عناصر حرارت را جذب ودوباره آن را به شکل تشعشع آزاد ساخته که این تشعشع سبب قطع رابطهٔ مالیکول‌هایدروجن شده و سبب تشکیل رادیکال‌ها می‌گردد و زمینه تعامل بعدی را میسر می‌سازد. گراف‌های شکل (3 – 12) تعاملات را در موجودیت کتلست ودر غیاب آن‌ها نشان می‌دهد. طوری که در شکل‌های مذکور نشان داده شده است، کتلست‌ها باعث تنقیص انرژی فعال سازی (انرژی مانع) گردیده وسبب سرعت تعامل می‌شود و میخانیکیت تعامل تغییر می‌نماید.(ΔH تعاملات کیمیاوی در موجودیت ویا عد م موجودیت کتلست‌ها یکسان است)

۳ -۹-۱: انواع کتلست ها

کتلست‌ها می‌توانند به شکل متجانس و یا غیر متجانس موجود باشند. کتلست‌های متجانس به شکل محلول‌ها با مواد اولیه موجود بوده می‌توانند؛ به طور مثال:



$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$$

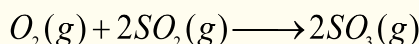
تعامل بالا درعدم کتلست‌ها بطی بوده؛ بنابر موجودیت سه مالیکول در تعامل ویا بنابر موجودیت مانع انرژیکی بسیار بلند تعامل یک مرحله یی بالا بسیار کند به انجام می‌رسد.
افزایش گاز NO به حیث کتلست به مخلوط، تعامل را سریع ساخته و نقش NO دراین تعامل قرار میخانیکیت زیر است:



(سریع) $$O_2(g) + 2NO(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

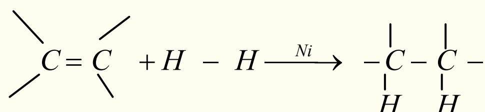


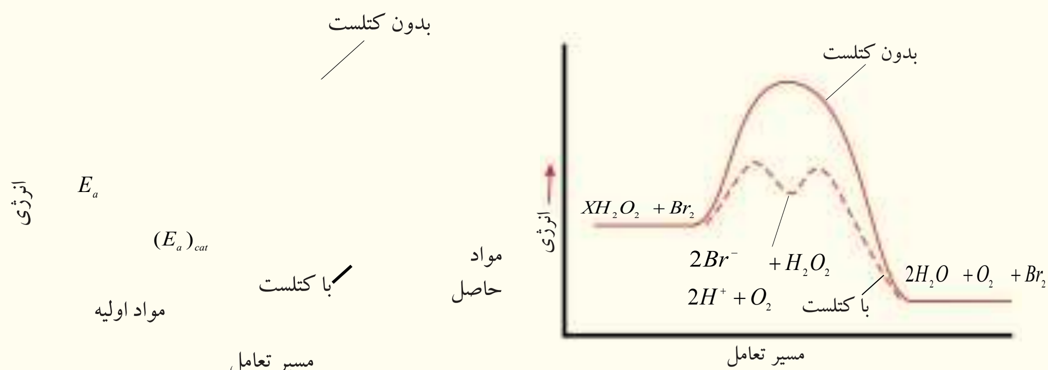
$$2\{SO_2(g) + NO_2(g) \longrightarrow NO(g) + SO_3(g)\}$$



$$O_2(g) + 2SO_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$$

کتلست‌های غیر متجانس بیشترسطوح جامدات (یایک عنصر) بوده که مواد اولیه می‌توانند در سطح آن به آسانی ترکیب گردند. این نوع کتلست‌ها مواد اولیه را بالای سطح خود جذب نموده واینها به دوقوه مواد اولیه را جذب می‌کنند که عبارت از جذب به اساس قوه واندر والس (عمل متقابل فزیکی) وجذب کیمیاوی (عمل متقابل کیمیاوی) است. طوری که از این پیش گفته شد، هایدورجنیشن الکین‌ها در موجودیت نیکل ودیگر فلزات صورت می‌گیرد. نیکل هایدروجن را به اساس عمل کیمیاوی بالای سطح خود جذب نموده، تشعشع آن رابطه اتوم‌های هایدروجن را در مالیکول آن سست وقطع نموده وسرعت تعامل را زیاد می‌سازد:





شکل (3 – 12) کاهش انرژی فعال سازی در موجودیت کتلست ها:

خود را آزمایش کنید.

توضیح نمایید که درکدام یکی از تعاملات زیر کتلست هوموجن وکدام یکی هتروجن به کار رفته است؟

الف – تجزیهٔ پوتاشیم کلوریت در موجودیت MnO_2

ب – تجزیهٔ هایدروجن پر اکساید در موجودیت آیون‌های آهن (II)

ج – تجزیهٔ گاز N_2O در سطح طلا.

بیشتر انزایم‌ها مالیکول‌های بزرگ اند که در عملیه‌های بیالوژیکی موجودات حیه باعث سرعت عملیه های کیمیاوی خاص می‌شوند. در بدن انسان‌ها هزارها نوع انزایم موجود است.



خلاصۀ فصل سوم

* سرعت تعاملات کیمیاوی تبد یل مواد اولیه رابه محصولات و مراحل مختلف تعامل را مشخص می‌سازد، به عباره دیگر میخانیکیت یک تعامل، مسیر تبدیل مواد اولیه را به محصولات تعیین می کند.

* سرعت تعاملات مربوط به مقدار مواد حاصل و یا مقدارمواد اولیه مصرف شده درفی واحد زمان در یک تعامل است که بیشتر به مولر فی ثانیه ارایه می گردد.

* یک روش اندازه گیری سرعت تعاملات تجزیه وی گازات عبارت از روش کروماتوگرافی می‌باشد.دراین روش، بعد از نمونه گیری، نمونه را به سرعت در دستگاه کروماتوگرافی داخل می‌نمایند ودر مدت چند ثانیه به نوعیت ماده وغلظت آن پی می‌برند.

*روش دیگر، عبارت از استفاده از دستگاه‌های نوری مانند حجرۀ فوتو الکتریکی وسپکتر شناسی است. افزون براین روش‌های دیگری نیز موجود است که تعیین غلظت را برحسب یک بر میلیونم حصۀ در فی ثانیه انجام می‌دهند.

*عوامل مختلفی در سرعت تعاملات کیمیاوی تأثیر دارد که مهم ترین آن‌ها قرار زیر است:

- خواص مواد تعامل کننده حالت‌های فزیکی مواد تعامل کننده، - غلظت، - حرارت،
- کتلست‌ها

* برای انجام هر تعامل کیمیاوی لازم است تا ذارت مواد تعامل کننده باهم تصادم نمایند. این نظریه نیز به اساس تصادم ذرات مواد تعامل کننده استوار است، این تصادم‌ها باید سه برتری داشته باشد:

الف – تعداد تصادم‌ها باید زیاد باشد.

ب – سمت گیری ذرات باید معین باشد.

ج – انرژی ذرات هنگام بر خورد باید زیاد باشد.

* سرعت تعامل بیشتر تعاملا ت کیمیاوی با زیادشدن حرارت زیاد می‌شود. تأثیر حرارت را می‌توان در تعاملات بیالوژیکی؛ مانند: رشد ونموی نباتات و میتابولیزم حیوانات ملاحظه کرد. پروسۀ که تعامل تحت آن انجام می‌شود، به نام میخانیکیت تعامل یاد می گردد.

*تعاملات کیمیاوی از نظر میخانیکیت به دودسته عمومی تقسیم گردیده است که عبارت از تعاملات یک مرحله یی وچند مرحله یی می‌باشد.

*کتلست‌ها موادی اند که در تعاملات سهم گرفته، تعاملات را متغیر ساخته، اما خود به مصرف نمی‌رسند. کتلست‌ها در یک مرحلۀ تعامل به مصرف رسیده و در مرحلۀ دیگر تعامل دوباره تشکیل می گردند.

تمرین فصل سوم

1 - کنیتیک کیمیاوی سرعت و--- تعاملات کیمیاوی را تحت مطالعه قرار می‌دهد.

الف - میخانیکیت ب - انرژی ج - حرارت د - فشار

2 - عوامل مؤثر در سرعت تعاملات عبارت است از:

الف - ماهیت مواد اولیه ب - محصولات ج - غلظت مواد اولیه و حرارت تعامل د - تماماً جوابات

3 - رابطه بین غلظت و سرعت را به نام.... یاد می‌نمایند.

الف - شیپ غلظت ب - سرعت غلظت ج - معادله سرعت د- مولاریتی غلظت

4 - ازدیاد غلظت مواد تعامل کننده باعث..... سرعت تعامل می گردد.

الف - کمی ب - تساوی ج - ازدیاد د - هیچ کدام

5 - تصادم‌های ذرات کدام یک از برتری‌های زیر را دارا است؟

الف - تعداد تصادم‌ها باید زیاد باشد، ب - سمت گیری ذرات باید معین باشد.

ج - انرژی ذرات هنگام بر خورد باید زیاد باشد، د - تمام جواب‌ها صحت است.

6 - پروسهٔ که تعامل تحت آن انجام می‌شود، به نام --- تعامل یاد می گردد.

الف - سرعت ب - تغییر ج - میخانیکیت د - هیچکدام

7 - کتلست‌ها در یک مرحلهٔ تعامل به مصرف رسیده ودر مرحلهٔ دیگر تعامل ----

الف - مصرف می گردند ب - دوباره تشکیل می گردند ج - ازبین می‌رود د- تغییر می‌نماید

8 - کتلست‌های متجانس به شکل ---- با مواد اولیه موجود بوده می توانند:

الف - محلول‌ها ب - مخلوط غیر متجانس ج - الف وب هردو د - هیچ کدام

9 - نظریهٔ تصادم ذرات برای موادی صدق می‌نماید که ساده بوده ودر فاز ------قرار داشته باشد

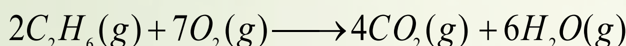
الف - جامد ب - مایع ج - مخلوط د - گازی

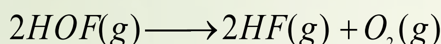
10 - افزایش سرعت با زیادشدن حرارت رابطه -----را دارا نمی‌باشد

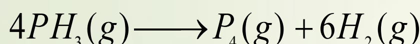
الف - منحنی پارابول ب - خطی ج - الف وب هردو د - دایره

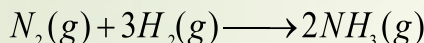
سؤالات تشریحی

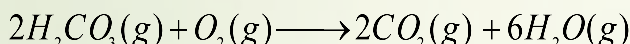
1 – سرعت نسبتی مواد مصرف شده اولیه و تشکیل محصولا ت برای هریک از تعاملات زیر را تحریر دارید:


$$2C_2H_6(g)+7O_2(g)\longrightarrow 4CO_2(g)+6H_2O(g)$$

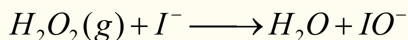

$$2HOF(g)\longrightarrow 2HF(g)+O_2(g)$$


$$4PH_3(g)\longrightarrow P_4(g)+6H_2(g)$$

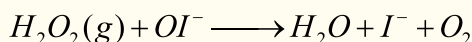

$$N_2(g)+3H_2(g)\longrightarrow 2NH_3(g)$$


$$2H_2CO_3(g)+O_2(g)\longrightarrow 2CO_2(g)+6H_2O(g)$$

2 - میخانیکیت تعامل تجزیهٔ هایدروجن پر اکساید در موجودیت کتلست آیون قرار زیر است:



$$H_2O_2(g)+I^- \longrightarrow H_2O+IO^-$$



$$H_2O_2(g)+OI^- \longrightarrow H_2O+I^-+O_2$$

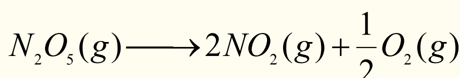
معادلهٔ سرعت تعامل بالا را تحریر دارید.

3 –با در نظر داشت اینکه بخارات آب محصول بی ضرر بوده، گاز هایدروجن به حیث مواد سوخت در سفینه‌های فضایی مورد استفاده قرار می‌گیرد، با در نظر داشت تعامل $2H_2(g)+O_2(g)\longrightarrow 2H_2O(g)$ به سؤالات ذیل جواب ارائه کنید:

الف– معادلهٔ سرعت را بر حسب $[O_2]$، $[H_2]$ و $[H_2O]$ نظر به زمان تحریر دارید.

ب- اگر سرعت مصرف $O_2(g)$، $0.33\frac{mol}{L\cdot s}$ باشد، سرعت تولید چقدر است؟

4– انرژی فعال سازی تعامل زیر را محاسبه نمایید:

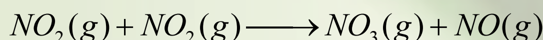


$$N_2O_5(g)\longrightarrow 2NO_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$$

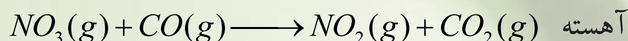
ثابت سرعت درحرارت 25^0C مساوی به $K=3.4\cdot10^{-5}\cdot s^{-1}$ وبه حرارت 55^0C مساوی به $K=1.5\cdot10^{-3}\cdot s^{-1}$ است.

5– اگر در جه حرارت یک تعامل از $300K$ به $310K$ تغییر نمایید، ثابت سرعت تعامل سه چند زیاد می گردد.انرژی فعال سازی تعامل را در یافت نمایید.

6 - میخانیکیت تعامل $NO_2(g)+CO(g)\longrightarrow NO(g)+CO_2(g)$ قرار زیر است:



$$NO_2(g)+NO_2(g)\longrightarrow NO_3(g)+NO(g)$$ آهسته



$$NO_3(g)+CO(g)\longrightarrow NO_2(g)+CO_2(g)$$ سریع

معادلهٔ سرعت تعامل را تحریر دارید.

7– تعاملی که دارای انرژی فعال سازی مساوی به $65.kjoul\cdot mol^{-1}$ است، در حرارت 25^0C چقدر سریع نسبت به حرارت 0^0C انجام می گردد؟

8 – غرض تعامل « محصول $2A+B\longrightarrow$» فکتورهای زیر برای محلول شامل مقدار زیاد B به دست آمده است:

T(s)	0	10	20	30	40	50	60	70
$[A]mol.L^{-1}$	10	7.95	6.31	5.0	3.92	3.16	2.5	1. 99

درجه تعامل را به اساس A بدست آورید.

تعادل کیمیاوی

Chemical Equilibrium



نتایج حاصله از تجارب اجرا شده، نشان داده است که بعضی تعاملات کیمیاوی، قبل از تعامل کامل اجزای تعامل کنندهٔ آن توقف می‌نمایند و تعامل به صورت مکمل صورت نمی گیرد، چرا؟ تعادل کیمیاوی چیست؟ تعادل کیمیاوی یا به عبارت دیگر جریان یک تعامل به تعادل چه مفهومی را ارایه می کند؟ چطور می‌توانیم تثبیت نماییم که یک تعامل در حالت تعادل قرار دارد؟ چطور می‌توانیم حالت تعادل را در یک تعامل کیمیاوی با تغییر دادن سمت تعامل بر قرار نماییم؟ تعاملات تعادلی چه خصوصیات را دارا می‌باشند؟ موارد استعمال آن‌ها در زنده گی و صنعت چیست؟چرا بعضی تعاملات با افزایش درجهٔ حرارت به سمت چپ وراست ادامه پیدا می کند؟



تأثیر آیون مشترک بالای حالت تعادل به کدام منوال است؟

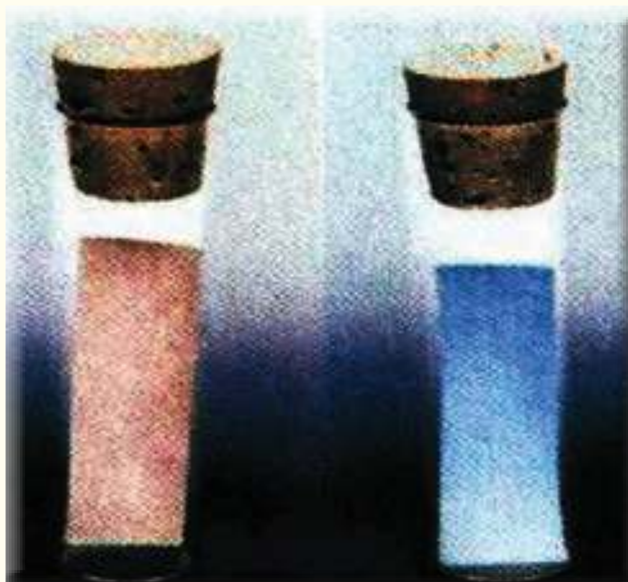
پرسش‌های یادشده را می‌توان با آموزش مطالب این فصل که حالت تعادل کیمیاوی و خصوصیت‌های آنرا توضیح می کنند، پاسخ داد.

۴ - ۱: تعاملات رجعی و حالت تعادل

بیشتر تعاملات کیمیاوی که در طبیعت به وقوع می‌پیوندد، رجعی (برگشت پذیر) اند، به این معنی که محصولات تعامل، بعد از گذشت زمان معین دوباره بین خود تعامل و یا تجزیه نموده و درنتیجه مواد اولی راتشکیل می‌دهند. بادانستن تعاملات رجعی می‌توان راجع به تعادل کیمیاوی معلومات به دست آورد:

الف– مفهوم رجعی بودن

در مورد نمک‌های هایدریت (آبدار) شده معلومات دارید و می‌دانید که در ساختار بلوری این نمک‌ها به تعداد معین مالیکول‌های آب موجود است. مرکب کوبالت (II) کلوراید آب دار $(CoCl_2 \cdot 6H_2O)$ را که مالیکول آب کریستلی دارد، در نظر می گیریم. این مرکب که رنگ آن سرخ مشابه به رنگ رخسار است، در اثر گرم شدن با از دست دادن مالیکول‌های آب، آبی رنگ می‌شود. اگر این نمک آبی رنگ در هوای مرطوب قرار داده شود، چه تغییری در رنگ آن به مشاهده خواهد رسید؟ آیا عملیهٔ دور نمودن شش مالیکول آب از کوبالت (II) کلورایدتعامل رجعی (برگشت پذیر) است؟


شکل (4 - 1) تغییرات رنگ در نمک آب دار کوبالت (II) کلوراید

$(CoCl_2 \cdot 6H_2O)$ را پس از خشک کردن در دو تست تیـــوب قرار داده اند. آیادر دهن تست تیوب رطوبت موجود است؟

ب– حالت تعادل

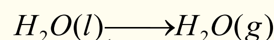
تعادل درعملیه‌های فزیکی و تعاملات کیمیاوی برقرار شده می‌تواند که هر یک را به صورت جداگانه ذیلاً مطالعه می‌نماییم:

۱– تعادل فزیکی

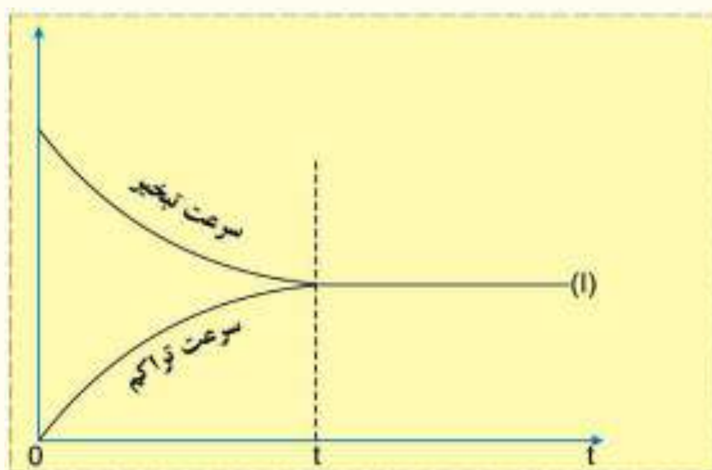
طوری که می‌دانید تبخیر شدن آب یک عملیهٔ فزیکی است و آب در تمامی درجات حرارت بالاتر از 0^oC به بخار تبدیل می‌شود. آب در یک ظرف سرباز به صورت دوامدار الی خشک شدن تبخیر می‌نماید؛اما آب در یک ظرف سر بسته با وجود آنکه عملیهٔ تبخیر به صورت دوامدار ادامه دارد، خشک نمی‌شود، یک تعادل

فزیکی است.

در اثر تبخیر، نخست مالیکول‌های آب به صورت بخار که گاز نامیده می‌شود، به فضای ظرف سربسته وارد شده و پس از زمان معین در اثر تصادم با یکدیگر دوباره متراکم شده به مایع تبدیل می‌شوند؛ بنابراین تراکم و تبخیر در یک ظرف سر بسته عملیه‌های رجعی اند. عملیه‌های رجعی توسط ($\rightleftharpoons$) و عملیه‌های غیر رجعی توسط ($\longrightarrow$) نمایش داده می‌شوند:


$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$

در مراحل ابتدایی سرعت عملیهٔ تبخیر در مقایسه با سرعت تشکیل دوبارهٔ آب بیشتر است؛ مگر بعد از مدت معین سرعت عملیهٔ تبخیر آب و سرعت عملیهٔ تراکم با هم مساوی شده و در این وقت سیستم حالت تعادل را به خود اختیار می‌کند و استقرار حالت تعادل را در چنین سیستم به نام تعادل فزیکی یاد می‌نمایند.

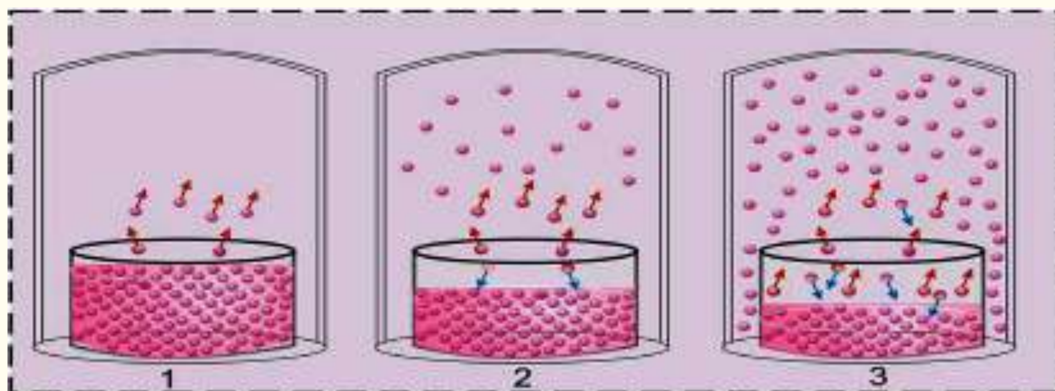


شکل (4 - 2): تساوی سرعت عملیهٔ تبخیر با سرعت تراکم و استقرار تعادل دینامیکی



فکر کنید

شکل‌های زیر، پدیده‌های را نشان می‌دهند که بخار شدن یک مایع در ظرف سربسته به وقوع می‌پیوندد. به اشکال زیر دقیقاً نظر انداخته وبه سؤال‌های مطرح شده جواب دهید:



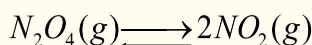
شکل (4 - 3) حالت تبخیر و تراکم آب در فواصل مختلف زمانی

1 - در کدام شکل سر بسته در آغاز تنها عملیهٔ تبخیر صورت می گیرد؟
2 - در کدام شکل سرعت معیان آهسته تر نسبت به سرعت تبخیر است؟
3 - در کدام شکل سرعت تبخیر با سرعت تراکم برابر شده است؟
4 - آیا برای برابر شدن سرعت تبخیر با سرعت تراکم، سربسته بودن ظرف حتمی است؟
5 - در کدام شکل، فشار بخار آب به مقدار ثابت و معین رسیده است؟
6 - آیا ثابت ماندن فشار بخار آب به معنای توقف تبخیر و تراکم است؟

درحالت تعادل، مقدار بخارات آب و کتلهٔ مایع آب ثابت باقی می‌ماند؛ مگر تبخیر و تشکیل مجدد آب به حالت مایکروسکوپیک همچنان ادامه می‌یابد، چنین تعادل به نام تعادل دینامیکی (Dynamic Equilibrium) یاد می‌شود.

۲– تعادل کیمیاوی (Chemical Equilibrium)

هرگاه مقدار معین نمونهٔ N_2O_4 که یک گاز زهری و بی‌رنگ است، در یک ظرف سربستهٔ شیشه یی قرار داده شود، بعد از مدت کمی محیط داخل ظرف رنگ نصواری مایل به سرخ را به خود اختیار می کند و این رنگ مربوط به NO_2 بوده که در داخل ظرف تشکیل گردیده است. زمانیکه مقدار کم NO_2 در ابتدا به اساس تجزیهٔ N_2O_4 به وجود می آید، تعامل رجعی در سمت تشکیل محور N_2O_4 همزمان دوباره آغاز می‌شود:

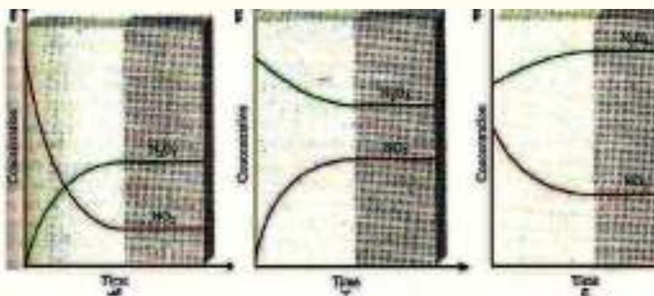


$$N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$$

بیرنگ   نصواری

با گذشت زمان سرعت تعامل رجعی به هردوطرف با هم مساوی می‌شود، در این صورت گفته می‌شود که تعادل دینامیکی بر قرار شده است.

در نقطهٔ تعادل، مقادیر اجزای تعامل کننده و محصول تعامل ثابت باقی میمانند؛ بنابراین رنگ مخلوط نیز ثابت مانده و تغییر نمی کند:



شکل (4-4) گراف تبدلات NO_2 و N_2O_4

الف– گراف تغییر غلظت‌های NO_2 از حالت اولی ب– تغییر غلظت N_2O_4 از حالت ابتدایی در حالت تعادل $N_2O_4 - NO_2$ نظر به زمان–ج تغییر حالت مخلوط NO_2 و N_2O_4 در حالت ابتدایی

خصوصیات عمدۀ تعادل کیمیاوی

1 -شواهد معتبر عینی و قابل دید در استقرار حالت تعادل به مشاهده نمی‌رسد.

2 -این حالت در اثر تغییرات خود بخودی به وجود می آید.

3 -تعاملات رجعی به صورت دوامدار صورت می گیرند.

4 -توازن دینامیکی را بین تعاملات رجعی نشان می‌دهد.

۴–۲: قانون عمل کتله و تعادل

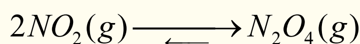
ساینس دان‌های کشور سکندنیا هریک گولد برگ (*Guldberg*) و واگ (*Waage*) قاعدۀ عمومی را در مورد تأثیر غلظت در تعاملات رجعی و استقرار حالت تعادل، فورمول بندی نمودند، این قاعدۀ فورمول بندی شده با (قانون عمل کتله) و یا (قانون تعادل) مسما گردیداست که بیان می‌نماید: «سرعت یکی از اجزای مواد تعامل کننده مستقیماً متناسب به کتلۀ فعال آن بوده و سرعت یک تعامل کیمیاوی مستقیماً متناسب به حاصل ضرب کتله‌های اجزای تعامل کننده است».

منظور از اصطلاح «کتلۀ فعال» عبارت از غلظت برحسب mol/dm^3 (mol/L) است؛ به طور مثال: کتلۀ فعال $4gH_2$ عبارت از $2molH_2/L$ است که غلظت آن را نشان می‌دهد و این غلظت توسط قوس [ ] نمایش داده می‌شود:

$[H_2]$ = غلظت و یا کتلۀ فعال H_2

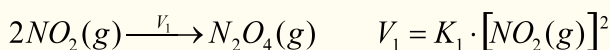
ثابت تعادل

در فصل سوم راجع به سرعت تعاملات کیمیاوی معلومات حاصل نمودید که به اساس آن می‌توانید ثابت تعادل یک تعامل تعادلی را به دست آورید؛ برای این منظور تعامل زیر را در نظر بگیرید:

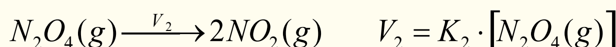


$$2NO_2(g) \rightleftarrows N_2O_4(g)$$

در تعامل رجعی بالا سرعت تعامل قرار زیر است:



$$2NO_2(g) \xrightarrow{V_1} N_2O_4(g) \qquad V_1 = K_1 \cdot [NO_2(g)]^2$$



$$N_2O_4(g) \xrightarrow{V_2} 2NO_2(g) \qquad V_2 = K_2 \cdot [N_2O_4(g)]$$

در این معادله ها K_1 و K_2 به ترتیب ثابت‌های سرعت رفت وباز گشت تعامل رجعی بالا میباشند. چون در موقع تعادل سرعت رفت وبازگشت در یک زمان مساوی می‌شود؛ پس نوشته کرده می‌توانیم که:

$$V_1 = V_2$$

$$K_1 \cdot [NO_2(g)]^2 = K_2 \cdot [N_2O_4(g)]$$

معادلۀ بالا را می‌توان قرار زیر تحریر کرد:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[N_2O_4(g)]}{[NO_2(g)]^2}$$

چون در حرارت معین K_1 و K_2 ثابت بوده وقرار قانون ریاضیکی حاصل تقسیم دو ثابت مساوی به

ثابت سومیk بوده که عبارت از ثابت تعادل است $K=\frac{K_1}{K_2}$؛بنابراین نوشته کرده می‌توانیم که:

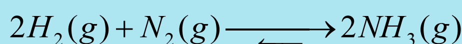
$$K=\frac{[N_2O_4(g)]}{[NO_2(g)]^2}$$

تعاملاتی که در آن‌ها یک ویا چند تعامل کنند، به صورت مکمل به مصرف می‌رسد، به صورت عموم اگر قیمت ثابت تعادل تعامل بزرگ باشد، تعامل مذکور تاختم تعامل پیش می‌رود. اگر ثابت تعادل تعامل بسیار کوچک باشد، تعامل به حرارت‌های عادی صورت نمی‌گیرد؛ به طورمثال: تجزیهٔ سنگ آهک $CaCO_3$ در حرارت $25°$ تجزیه نمی‌شود.



فکر کنید

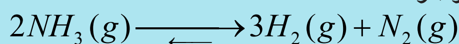
ثابت تعادل تعامل تشکیل امونیا $K=3.6\cdot10^8\cdot mol^{-1}\cdot L^2$ است،



$$2H_2(g)+N_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

الف – عبارت ثابت تعادل را برای این تعامل تحریر دارید.

ب – کدام رابطه بین ثابت تعادل تعامل بالا و زیر موجود است؟

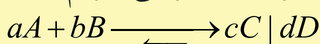


$$2NH_3(g)\rightleftharpoons 3H_2(g)+N_2(g)$$

ج – مقدار ثابت تعادل تعامل تجزیهٔ امونیا را تحریر دارید.

معلومات ضروری

اگر غلظت مواد تعامل کننده و غلظت محصول تعامل در فورمول ثابت تعادل قرار گیرد، کمیت حاصله را به نام خارج قسمت یاد می‌کنند، معادلهٔ عمومی زیر را در نظر می‌گیریم:



$$aA+bB\rightleftharpoons cC\,|\,dD$$

$$\mathbf{Q=\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}}$$

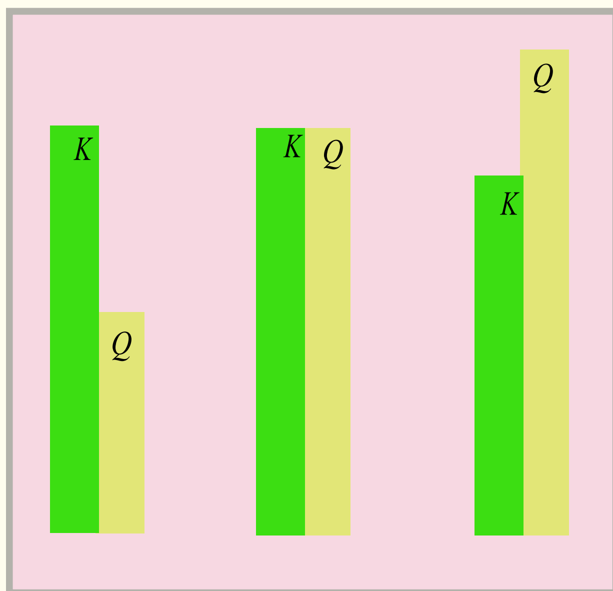
اگر دو مول هایدروجن با یک مول نایتروجن در یک ظرف یک لیتره به حرارت $500°C$ مخلوط شود $2NH_3$ حاصل می‌شود.

از مقایسهٔ Q و K دریافت می‌گردد که خارج قسمت تعامل از نظر ظاهری مانند ثابت تعادل بوده، بااین تفاوت که لازم نیست تادر خارج قسمت تعامل، غلظت‌های تعادلی قرار داده شود. در حقیقت اگر غلظت‌های تعادلی در خارج قسمت تعامل قرار بگیرد، مقدارQوK مساوی می‌شود. اگر غلظت‌های مولر $N_2(g)$ $H_2(g)$ و $NH_3(g)$ را در فورمول ثابت تعادل وضع نمایم، کمیت $\mathbf{0.5mol^{-2}\cdot L^2}$ حاصل می‌شود:

$$\frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2]^3}=\frac{(2.00mol\cdot L^{-1})^2}{(1mol\cdot L^{-1})(2mol\cdot L^{-1})^3}0.5mol^{-2}\cdot L^2$$

ثابت تعادل $2H_2(g)+N_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$ به حرارت $500^\circ C$ به $0,27mol^2/L^2$ مساوی

است؛ بنا براین خارج قسمت $\frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2]^3}$ باید از **0.5** به 0.27 تغییرنمایید تاسیستم به تعادل برسد. این تغییرات زمانی صورت می‌گیرد که $[NH_3]$ کم شده و $[N_2]$ و $[H_2]$ زیاد شود؛ از این سبب NH_3 تجزیه شده و با تشکیل گاز هایدروجن ونایتروجن تعادل برقرارمی‌گردد. خارج قسمت تعامل معیارتعیین سمت جریان تعامل بوده، زمانی‌که در مخلوط، تنها مواد تعامل کننده موجود باشد، صورت خارج قسمت صفر بوده و با پیشرفت تعامل غلظت محصول تعامل به تدریج زیاد شده و مواد تعامل کننده کم می‌شوند. در موقع که تمامی مواد تعامل کننده‌ها به محصول تعامل مبدل گردد، در این صورت Q بزرگ می‌شود، چرا؟ در شرایطی که Q کمتر از K باشد، تعادل در صورتی بر قرار می‌گردد که تعامل رفت نسبت به تعامل بازگشت بیشتر صورت گیرد. سر انجام $Q = K$ است

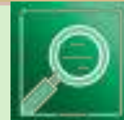


شکل (4– 5) مقایسهٔ Q و K

از کلمهٔ ثابت تعادل زمانی می‌توان استفاده به عمل آورد که تعامل رجعی در حالت تعادل قرار داشته باشد. زمان رسیدن به تعادل به سرعت تعامل بستگی دارد؛ به طور مثال: مقدار K در تعامل گاز هایدروجن وآکسیجن در تشکیل آب به حرارت $25^{\circ}C$ بسیار بزرگ است؛ اما تعامل انرژی فعال سازی بسیار بزرگ بوده، سرعت تعامل بسیار بطی است که هرگزبه این درجهٔ حرارت به تعادل نخواهد رسید. در صورتی‌که کتلست و جرقه موجود باشد، به شکل انفجاری تعامل صورت می‌گیرد.

۴– ۳ :عوامل موثر در تعادل (اصل لی شاتلیه Lechtelier's Principle)

دانستیم که با بر قراری تعادل، سرعت تعاملات رفت و بر گشت یک تعامل رجعی با هم مساوی شده و غلظت مواد تعامل کننده ومحصول تعامل ثابت باقی می‌مانند، این تساوی سرعت‌ها و ثابت غلظت تا زمانی پابرجا است که کدام عاملی تعادل را برهم نزند. عوامل مؤثر عبارت از تغییر غلظت، فشار، درجهٔ حرارت و کتلست بوده که سبب برهم خوردن تعادل می‌شوند.

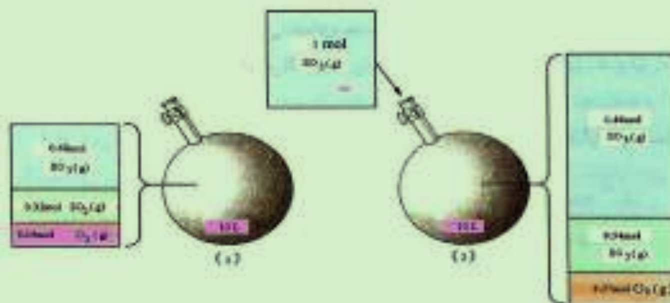


فعالیت

در ظرفی به حجم ثابت $10L$ و درجهٔ حرارت $727^{o}C$ تعادل زیر بر قرار است:

$$2SO_2(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \qquad , \qquad K=2.8\cdot10^{2}\,mol.L^{-1}$$

با دقت کامل به شکل نگاه کنید:



شکل (4 - 6) ظرف پر از گاز

پس از بررسی دقیق شکل بالا به سؤال‌های مطرح شدهٔ پایین پاسخ دهید.

الف- جدول زیر را تکمیل کنید:

	$[SO_3(g)]$	$[O_2(g)]$	$[SO_2(g)]$
غلظت‌های تعادلی در حالت (1)			
غلظت‌های تعادلی در حالت (2)			

ب- غلظت در کدام بالون افزایش یافته است؟

ج- افزایش غلظت کدام بالون‌ها از آنچه که انتظار میرود، کمتر است؟ از این موضوع چه نتیجه می گیرید؟

د- در اثر علاوه شدن $SO_3(g)$، تعادل به کدام سمت برقرار شده است؟ آیا این جا به جایی جدید بر ثابت تعادل اثر می گذارد؟

هـ- سرعت تعاملات رفت و بازگشت باعلاوه نمودن $SO_3(g)$ چه تغییری خواهد کرد؟ پس از برقراری تعادل جدید، سرعت تعاملات رفت و بازگشت چگونه خواهد شد؟

و- در اثر علاوه نمودن $SO_3(g)$، خارج قسمت تعامل چه تغییری خواهد کرد؟ با در نظر داشت این تغییر، جهت جا به جایی تعادل جدید را مشخص سازید.

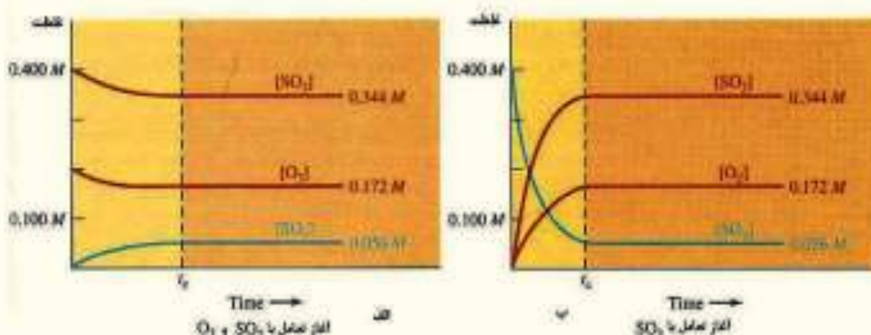
طوری که مشاهده می‌شود، تعادل در اثر تغییر غلظت از خود عکس العمل نشان می‌دهد، به این ترتیب اگر کدام عاملی موجب بر هم زدن حالت تعادلی یک سیستم شود، سیستم در جهتی جا بجا می‌شود که با عمل مزاحم مقابله کرده و اثر آن را بر طرف و یا تقلیل دهد؛ بدین ترتیب در سیستم یاد شده یک تعادل جدید بر قرار می‌شود، این توضیح و توجیه را نخستین بار لی شاتلیه، کیمیادان فرانسوی بیان کرد و امروز به نام «اصل لی شاتلیه»مشهور است. عوامل موثر در تعادل را در زیر مورد مطالعه قرار می‌دهیم:

۱– تأثیر تغییرات غلظت: با در نظر داشت فعالیت بالا، تعامل زیر را در نظر می گیریم:



$$2SO_2(g)+O_2(g)\rightleftarrows 2SO_3(g)$$

اگر مقدار کمی $SO_2(g)$، و یا $O_2(g)$ در مخلوط درحالت تعادل علاوه گردد، تعادل بر هم می‌خورد؛ زیرا با علاوه نمودن $SO_2(g)$ و یا $O_2(g)$ غلظت اجزای تعامل کننده افزایش می‌یابد و تعامل در جهت تنقیص غلظت اجزای تعامل کننده به پیش می‌رود، طوری که تعامل به سمت تولید محصولات جریان یافته و تعادل جدید استقرار می‌یابد:



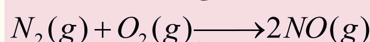
شکل (4 - 7) تأثیر علاوه نمودن SO_2 بالای حالت تعادل قبلی و استقرار حالت تعادل جدید

اگر مقدار کم $SO_3(g)$ تعامل را به سمت تعامل کننده‌ها تغییر جهت دهد، در نتیجه حالت جدید تعادل بر قرار می‌شود،

بطورمثال: مخلوط گازات O_2, N_2 و NO در یک ظرف یک لیتره به درجهٔ حرارت ثابت با غلظت‌های زیر در حالت تعادل قرار دارند:

$$n_{N_2}=4mol, n_{O_2}=1mol, n_{NO}=4mol$$

هر گاه $3mol$ گاز O_2 در مخلوط علاوه گردد، بعد از مدتی تعادل جدید برقرار می‌شود:



$$N_2(g)+O_2(g)\rightleftarrows 2NO(g)$$

حل: نخست قیمت K_C در شرایط حاکم بر تعادل محاسبه می گردد. چون حجم محفظه تعامل $1L$ است، پس غلظت مولاریتی مساوی است به:

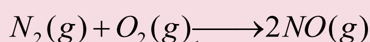
$$M=\frac{n}{V}\Rightarrow M=\frac{n}{1}=n\,mol$$

$$K_C=\frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}=\frac{4^2}{4\cdot 1}=4$$

با پیروی از اصل لی شاتلیه، زمانیکه $3mol\,O_2$ در ظرف تعامل علاوه شود، تعادل با کاهش غلظت اجزای تعامل کننده به سمت تشکیل محصولات تغییر جهت می‌دهد.

انتقال تعامل به سمت محصول:

$$N_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2NO(g)$$



تعادل اولی :	$4mol$	$1mol$	$4mol$
اثر گذار :		$+3mol$	
تغییر :	$-x$	$-x$	$+2x$
جدید :	$(4-x)mol$	$(4-x)mol$	$(4+2x)mol$



$$K_C=\frac{(4+2x)^2}{(4-x)\cdot(4-x)}$$

$$\sqrt{4}=\sqrt{\frac{(4+2x)^2}{(4-x)^2}}$$

$$2=\frac{4+2x}{4-x}\Rightarrow x=1$$

$$n_{NO}=4+2x=4+2\cdot 1=6mol$$

مثال: معادلهٔ کیمیاوی زیر را در نظر بگیرید:

$$CO(g)+NO_2(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+NO(g)\quad ,\quad V=1L$$

در تعامل بالا در حالت تعادل به قدر $0.3molCO$, $0.4molNO_2$, $0.6molCO_2$ و $0.6molNO$ در مخلوط تثبیت گردیده است، چند مول گاز NO در مخلوط علاوه گردد تا تعداد مول های NO_2 را در تعادل جدید به $0.5mol$ بالا ببرد؟

حل: قیمت K_C تعامل با در نظر داشت غلظت‌های داده شده در تعادل اولی محاسبه می گردد:

$$K_C=\frac{[CO_2][NO]}{[CO][NO_2]}=\frac{0,6\cdot 0,6}{0,3\cdot 0,4}\Rightarrow K_C=3$$

غلظت NO_2 در تعادل جدید نظر به غلظت آن در تعادل اولی بیشتر است؛ از این‌رو تعامل به سمت راست مواد تعامل کننده‌ها انتقال کرده است:

$$CO(g)\ +\ NO_2(g)\rightleftharpoons CO_2(g)\ +\ NO(g)$$



در تعادل اولی :	$0{,}3mol/L$	$0{,}4mol/L$	$0{,}6mol/L$	$0{,}6mol/L$
اثر گذار :	-	-	-	$+x$
تغییر وارده :	$+0{,}1mol$	$+0{,}1mol$	$-0{,}1mol$	$-0{,}1mol$
تعادل جدید :	$0{,}4mol/L$	$0{,}5mol/L$	$0{,}5mol/L$	$(0{,}5+x)mol/L$

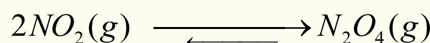
$$K_C=\frac{[CO_2][NO]}{[CO][NO_2]}\Rightarrow 3=\frac{0{,}5\cdot(0{,}5+x)}{0{,}4\cdot 0{,}5}\Rightarrow$$

$$\Rightarrow\ 1{,}2=0{,}5+x\Rightarrow\ x=0.7mol/L$$

$$M=\frac{n}{V}\Rightarrow 0{,}7=\frac{n}{1}\Rightarrow n=0{,}7$$

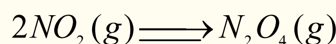
۲– تأثیر فشار یا تغییر حجم: تغییر وارده در حجم یک سیستم گازی که هم اجزای تعامل کننده و هم اجزای محصول تعامل گاز باشند، باعث تغییر غلظت آن‌ها می‌شود. هرگاه فشار بالای یک سیستم گازی وارد گردد، حجم آن کوچک می‌شود و تعامل به سمتی تغییر جهت نموده و جریان می‌یابد که ضریب‌های مول‌های گاز در همان سمت معادلهٔ کیمیاوی کمتر باشد، در این صورت مطابق به اصل لی شاتلیه اثر فشار کاهش یافته و حجم بزرگ می‌شود.

هرگاه از کمیت فشار وارده در یک سیستم گازی کاسته شود، تعامل به سمتی تغییر جهت داده و جریان می‌یابد که ضریب‌های مول‌های گاز در همان سمت معادلهٔ کیمیاوی بیشتر باشد. کوچک شدن حجم را با وارد نمودن فشار در مخلوط گاز NO_2 و N_2O_4 که در حالت تعادل قرار دارند، در نظر بگیرید:



$$2NO_2(g) \rightleftarrows N_2O_4(g)$$

با در نظر داشت توضیحات ارائه شدهٔ بالا، وقتی که حجم سیستم کاهش می‌یابد، یعنی فشار بیشتر وارد شود، تعادل به سمت تشکیل بیشتر N_2O_4 تغییر جهت می‌دهد؛ زیرا قسمی که درمعادلهٔ توزین شدهٔ بالا به مشاهده می‌رسد، ضریب محصول کوچک‌تر است.



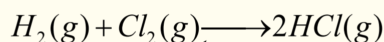
$$2NO_2(g)\longrightarrow N_2O_4(g)$$

بیرنگ   نصواری

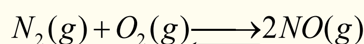


شکل (4 - 8) تأثیر فشار و تغییر حجم در حالت تعادل

وقتی که حجم سیستم افزایش یابد، تعادل به سمت NO_2 تغییر جهت می‌دهد. در تعاملات تعادلی گازی که مجموع ضریب‌های تعامل کننده و محصولات در هر دو طرف معادله با هم مساوی باشد، تغییر حجم باعث بر هم زدن تعداد مول‌های آن نمی‌شود؛ به طور مثال:

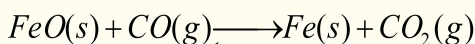


$$H_2(g)+Cl_2(g)\rightleftarrows 2HCl(g)$$



$$N_2(g)+O_2(g)\rightleftarrows 2NO(g)$$

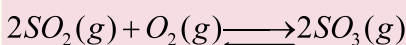
در تعاملات تعادلی غیر متجانس تغییر حجم از طریق محاسبه و مقایسهٔ تعداد مول‌های گازات شامل در دو طرف معادله صورت می گیرد:



$$FeO(s)+CO(g)\rightleftharpoons Fe(s)+CO_2(g)$$

تعامل تعادلی بالا با تغییر حجم متأثر نمی‌شود؛ زیرا تعداد مول‌های گازات در هر دو طرف معادله با هم مساوی اند. افزایش حجم بیشتر به کاهش فشار در تعامل دلالت می کند؛ از اینرو در چنین حالتی تغییر فشار در حرارت ثابت باعث تغییر حجم شده و بالای حالت تعادل قبلی اثر وارد می کند. از تغییرات وارده در اثر فشار بالای حجم سیستم‌هایی که تنها از مایعات و یا جامدات تشکیل شده باشند، درست صورت نمی گیرد؛ زیرا تغییر حجم در این نوع سیستم‌ها بسیار کوچک است.

مثال: معادلهٔ تعادلی کیمیاوی زیر را در نظر بگیرید:



$$2SO_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

در سیستم گازی بالا که در حالت تعادل قرار دارد، به تعداد $0{,}2molSO_2$، $0{,}1molO_2$ و $0{,}2molSO_3$ در یک ظرف یک لیتره موجود است.

وقتی که حجم ظرف حاوی گازات بالا در حرارت ثابت افزایش یافت و تعـــادل جدید برقرار گردید، به تعداد $0{,}3mol$ گاز SO_2 در ظرف تعامل به مشاهده رسید.حجم جدید ظرف چند لیتر خواهد بود؟

حل: نخست K_c تعامل با در نظر داشت حالت اول تعادل محاسبه می گردد:

$$K_C=\frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}\Rightarrow K_C=\frac{(0{,}2)^2}{(0{,}2)^2(0{,}1)}=10$$

بالا رفتن حجم سیستم در حرارت ثابت بدان معنا است که فشار کاهش یافته است و معادله به سمتی انتقال می کند که دارای ضریب‌های بزرگتر گازات باشد.

بدین طریق تعامل به سمت اجزای تعامل کننده انتقال می کند.



$$2SO_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

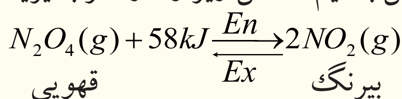
تعداد مول‌ها در تعادل اولی:	$0{,}2mol$	$0{,}1mol$	$0{,}2mol$
تفاوت مول‌ها:	$+0{,}1mol$	$+0{,}05mol$	$-1mol$
تعداد مول‌ها در تعادل دومی:	$0{,}3mol$	$0{,}15mol$	$0{,}1mol$

پس، حجم جدید ظرف مساوی است به:

$$K_c=\frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}\Rightarrow 10=\frac{\left(\frac{0.1}{V_2}\right)^2}{\left(\frac{0.3}{V_2}\right)^2\left(\frac{0.15}{V_2}\right)}$$

$V_2=13.5L$

۳– تأثیر درجهٔ حرارت: برای این که اثر تغییرات درجهٔ حرارت را بالای یک سیستم به صورت درست دانسته باشیم، لازم است، تا ثیرحرارت را بالای تعادل بدانیم، تعامل زیر را در نظر بگیرید:



$$N_2O_4(g) + 58kJ \underset{Ex}{\overset{En}{\rightleftarrows}} 2NO_2(g)$$

قهویی   بیرنگ

طوری که دیده می‌شود، تعامل مستقیم یک تعامل اندوترمیک (Endothermic) و تعامل معکوس آن یک تعامل اکزوترمیک (Exothermic) است. برحسب اصل لی شاتلیه، اگر درجهٔ حرارت سیستم تغییر نماید، تعادل به آن سمتی تغییر می‌نماید که اثر فکتور تغییر دهنده را کاهش بخشد.

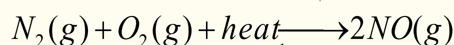


شکل (4 - 9) تأثیر تغییر درجهٔحرارت بالای تعادل در ظرف مختلف تعادل بین گازات $NO_2 N_2O_4$

اگر درجهٔ حرارت سیستم بلند برده شود مطابق به اصل لی شاتلیه، جهت کاهش درجه حرارت، تعادل حاکم بر سیستم به سمت راست (محصول تعامل) تغییر می‌نماید.

اگر اجزای مخلوط تعامل سرد ساخته شود، تعادل به سمت چپ (اجزای تعامل کننده) تغییر می‌نماید و درجه حرارت نیز در همین جهت افزایش می‌یابد.

اگر درجه حرارت کاهش داده شود، تعادل بنابر تشکیل N_2O_4 بر هم می خورد:

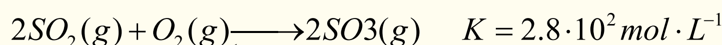


$$N_2(g) + O_2(g) + heat \rightleftarrows 2NO(g)$$

طوری که دیده می‌شود، با دادن حرارت و یا افزایش درجهٔ حرارت تعادل به سمت راست و با کاستن درجهٔ حرارت یعنی سرد ساختن محیط تعامل، تعادل به سمت چپ تغییر جهت می‌نماید.

۴ - تأثیر کتلست‌ها

در درس های گذشته دانستید که کتلست‌ها سبب تقلیل انرژی فعال سازی شده و تعاملات کیمیاوی را سرعت می‌بخشد. در حقیقت انرژی فعال سازی تعامل مستقیم (تبدیل مواد تعامل کننده به محصول تعامل)و تعامل بازگشت (تبدیل محصول تعامل به مواد اولیه) را یکسان تقلیل می‌دهد.، به این اساس زمان تعادل کوتاه گردیده؛ اما درثابت تعادل کدام تغییری وارد نمی گردد. تعامل زیر را تحت بررسی قرار می‌دهیم:



$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2SO3(g) \qquad K = 2.8 \cdot 10^2 \, mol \cdot L^{-1}$$

غلظت‌های تعادلی گازهای SO_2, O_2, SO_3 در موجودیت ویا عدم موجودیت کتلست‌ها به حرارت $727^\circ C$ یک سان خواهد بود؛ اما با آنهم در موجودیت کتلست تعادل به سرعت برقرار می گردد.

۴– ۴: تعادل آیونی (Ionic Equilibria)

بیشتر تیزاب ها، قلوی‌ها و نمک‌ها در محیط آبی تعامل می‌نمایند. در محیط آبی این مرکبات به

آیون‌های پارچه شده که بین آن‌ها عمل متقابل کیمیاوی موجب همچو تعاملات می‌شود و این تعاملات بیشتر رجعی بوده و حالت تعادل در این نوع تعاملات به سرعت بر قرار می گردد؛ اما باید بدانیم که تعادل آیونی از قاعدهٔ عام تعادلات کیمیاوی پیروی می کند.

افادهٔ تعادل آیونی نه تنها در کیمیای تحلیلی؛ بلکه در بیشتر ساحات؛به طورمثال:تعویض آیونی در رزین‌ها یا صمغ ($resins$) و جیل ها ($gels$)، عملیهٔ‌های بیولوژیکی در مایعات بدن، تغییر تیزابیت و قلویت خاک و غیره قابل تطبیق است.

تولید آیون‌های آب

در تعامل تیزاب – القلی در محلول‌های آبی مطالعه نمودیم: کمیت مهم عبارت از غلظت آیون هایدروجن است که به شکل H^+ ویا H_3O^+ ارائه می گردد.ثابت تعادل معادلهٔ آیونایزیشن بین مالیکولی آن قرار زیر است:

$$Kc = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} \qquad Kc = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

این دومعادله باهم یکسان بوده؛ زیرا H^+ و H_3O^+ در محلول‌ها عین مفهوم را دارند. یک لیتر آب خالص $55.5 mol/L$ است

چون آب به مقدار ناچیز آیونایزیشن شده وغلظت آب $[H_2O]$ تقریبا" ثابت باقی می‌ماند؛ بنابرآن حاصل ضرب دوثابت مساوی به ثابت سومی بوده؛ پس:

$$Kc[H_2O] = Kw = [H^+][OH^-]$$

ثابت تعادل Kw را به نام ثابت حاصل ضرب غلظت آیونی آب یاد می‌نمایند که در حرارت معین آیون‌های H^+ و OH^- به دست می‌آید.

به حرارت $25°C$ یک لیتر آب $(55.5 mol/L)$ آیونایزیشن شده ودرنتیجه $[H^+] = 10^{-7} mol/L$ و $[OH^-] = 10^{-7} mol/L$ حاصل می گردد؛ پس:

$$Kw = [H^+][OH^-] = 10^{-7} mol/L \cdot 10^{-7} mol/L = 10^{-14}$$

اگر بخواهید که 10 آیون H^+ (H_3O^+) ویا OH^- را از یک لیتر آب در یافت نماید، ممکن دوسال را برای در یافت آیون‌ها بدون وقفه کار کرد تا یک آیون H^+ را به دست آورد.

نوت: در محلول‌های غیر الکترولیت وآب خالص به حرارت $25°C$ رابطهٔ بالا همیشه صدق می‌نماید؛ یعنی:

$$Kw = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

اگر در یک محلول $[H^+] = [OH^-]$ باشد محلول مذکور خنثی بوده، در صورتی‌که $[H^+] > [OH^-]$ باشد، محلول تیزابی و اگر $[H^+] < [OH^-]$ باشد، محلول القلی است. غلظت $[H^+]$ و $[OH^-]$ مزدوج یک دیگر بوده باتنقیص یکی آنها، دیگر آن زیاد شده؛ امابا آنهم حاصل ضرب شان مساوی به 10^{-14} است

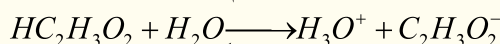
مثال: اگر $\left[H^{+}\right]=10^{-6}M$ باشد، غلظت آیون $\left[OH^{-}\right]$ قرار زیر به دست می‌آید:

$$Kw=\left[H^{+}\right]\left[OH^{-}\right]=10^{-14}$$

$$\left[OH^{-}\right]=\frac{10^{-14}}{\left[H^{+}\right]}=\frac{10^{-14}}{10^{-6}}=10^{-8}M$$

ثابت آیونایزیشن: قانون عمل کتله صرف بالای تعاملات مالیکولی نه؛ بلکه بالای تعاملات آیونی نیز قابل تطبیق است؛ طوری که افادهٔ ثابت تعادل در تعادل آیونی به نام ثابت آیونایزیشن–(Ionization constant) یاد می‌شود؛بنابراین ثابت آیونایزیشن تیزاب‌ها به K_a و قلویها K_b افاده می‌شود.

آیونایزیشن تیزاب سرکه را که یک الکترولیت ضعیف است در نظر می گیریم:



$$HC_2H_3O_2+H_2O \rightleftharpoons H_3O^{+}+C_2H_3O_2^{-}$$



و یا با صرف نظر از هایدریشن H^{+}،

$$HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H^{+}+C_2H_3O_2^{-}$$

از این جا ثابت تعادل را نوشته کرده می‌توانیم که:

$$K_a=\frac{[H^{+}][C_2H_3O_2^{-}]}{[HC_2H_3O_2]}$$

در افادهٔ بالا غلظت مولار آیون و یا مالیکول را، طوری که پیش از این نیز به آن اشاره گردید، ارائه می کند. کوچک بودن قیمت K_a این مطلب را به اثبات می‌رساند که غلظت آیون‌های H^{+} و $C_2H_3O_2^{-}$ نسبت به غلظت مالیکول‌های ناتفکیک شدهٔ استیتیک اسید در محلول آبی مربوطهٔ آن‌ها کمتر است؛ از این رو ثابت آیونایزیشن اندازه و مقیاس تفکیک $(Dissociation)$ یک مرکب را به آیون‌های مربوطهٔ آن‌ها نشان می‌دهد. اندازهٔ قیمت K_a قوت تیزابیت یک تیزاب و K_b قوت قلویت یک القلی را ارائه می‌دارد.

در صورتیکه غلظت آیونها و غلظت مالیکول‌های تفکیک ناشده معلوم باشند، K_a یا K_b محاسبه شده می توانند.

مثال: محلول $0.1M\ CH_3COOH$ در $25^{o}C$ در حدود 1.34% تفکیک می‌شود. مطلوب است قیمت ثابت آیونایزیشن.

حل: چون از تفکیک یک مالیکول استیتیک اسید یک آیون H^{+} ویک آیون $C_2H_3O_2^{-}$ تولید می‌شود؛بنابرآن غلظت آیون‌ها درمحلول با درنظر داشت فیصدی تفکیک قرار زیر است:

$$[H]=C\alpha\%$$

$$[H^{+}]=0.1\cdot 0.0134=0.00134(mol/L)$$

$$[C_2H_3O_2^{-}]=0.1\cdot 0.0134=0.00134\,mol/L$$

$$[HC_2H_3O_2]=0.1-0.00134=0,09866\,mol/L$$

با وضع نمودن قیمت‌های آن‌ها در رابطهٔ بالا، قیمت (K_a) زیراً تعیین و محاسبه می گردد:

$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} \frac{(0.00134)(0.00134)}{0.09866}$$

$$K_a = 0.0000182 = 1.82 \cdot 10^{-5}$$

جدول (4 - 1) ثابت تفکیک بعضی تیزاب‌های ضعیف

تیزاب	فورمول	K_a
استیک اسید	$HC_2H_3O_2$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
بنزوییک اسید،	$C6H_5 - COOH$	$6.4 \cdot 10^{-5}$
کاربونیک اسید	H_2CO_3, K_1	$4.3 \cdot 10^{-7}$
کاربونیک آیون	HCO_3^-, K_2	$5.6 \cdot 10^{-11}$
فارمیک اسید	$H - \overset{O}{\overset{//}{C}} - OH$	$1.6 \cdot 10^{-4}$
آیودیک اسید	HIO_3	$1.9 \cdot 10^{-1}$
فاسفوریک اسید	H_3PO_4, K_1	$7.5 \cdot 10^{-3}$
دای هایدروفاسفوریک آیون	$H_2PO_4^-, K_2$	$6.8 \cdot 10^{-8}$
مونوهایدروفاسفوریک آیون	HPO_4^{2-}, K_3	$1 \cdot 10^{-12}$
ترای کلورواستیک اسید	$HC_2Cl_3O_2$	$2 \cdot 10^{-1}$

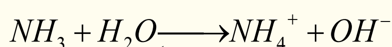
به هر اندازهٔ که قیمت K_a زیاد باشد، به همان اندازه تیزاب مربوطه قوی است؛ طوری‌که در جدول بالا دیده می‌شود، ترای کلورواستیک اسید قوی ومونوهایدروفاسفوریک اسید ضعیف ترین تیزاب خوانده می‌شود.

آیونایزیشن القلی‌ها و تعیین نمودن ثابت تعادل آن‌ها مانند تیزاب از عین قاعده پیروی می کند، به هر اندازهٔ که ثابت آیونایزیشن بزرگ‌تر باشد، به همان پیمانه القلی قوی است. قیمت ثابت آیونایزیشن چند القلی ضعیف در جدول (4 - 2) داده شده است.

جدول (4 - 2) ثابت انفکاک چند القلی ضعیف

القلی	فورمول	(K_b)
امونیا	$NH_3 + H_2O$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
انیلین	$C_6H_5NH_2 + H_2O$	$4.6 \cdot 10^{-10}$
هایدرازین	$N_2H_4 + H_2O$	$9.8 \cdot 10^{-7}$
میتایل امین	$CH_3NH_2 + H_2O$	$5 \cdot 10^{-4}$

آیونایزیشن امونیا در آب به قرار زیر صورت می گیرد:



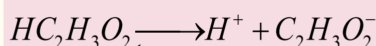
چون آب یک الکترولیت بالا العاده ضعیف است، به مقدار ناچیز تفکیک می گردد؛ بنابراین از غلظت آن $[H_2O]$ در ثابت تعادل صرف نظر می‌نمایند و آن را با قمیت K_b ضمیمه ساخته اند. دیگر القلی‌های نایتروجندار نیز به صورت مشابه در نظر گرفته می‌شود. افادهٔ K_b تعامل کیمیاوی بالا چنین ارائه می گردد:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

مثال: غلظت آیون هایدروجن در محلول $0.1M\ CH_3COOH$ چند است؟

حل: برای حل پرسش بالا، یعنی دریافت غلظت آیون هایدروجن لازم است تا قدمهٔ زیر را در نظر بگیریم:

1 - تحریر معادلهٔ تعادلی تفکیک اسیتیک اسید.



2 - ارائه رابطهٔ افادهٔ K_a

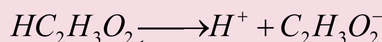
$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_2O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

3 - در نظر گرفتن غلظت اولی اسیتیک اسید قبل از اجرای عملیهٔ تفکیک بالای آن



غلظت اولی قبل از تفکیک: $0.10M$ O O

4 - ارائه غلظت اسیتیک اسید بعد از تفکیک در حالت تعادل، هرگاه $x = [H^+]$ در نظر گرفته شود، می‌توان نوشت:



غلظت قبل از تفکیک : $0.10M$ O O

غلظت در حالت تعادل : $0.1-x$ x x

اگرقیمت‌های غلظت آیون‌های تفکیک شده و غیرتفکیک شدهٔ استیک اسید در رابطهٔ بالا معامله گردد، قیمت x (غلظت آیون تفکیک شده در حالت تعادل) به دست می‌آید:

$$\frac{(x)(x)}{(0.1-x)}=1.8\cdot10^{-5}$$

از آنجایی که قیمت x در مقایسه با 0.1 بسیار کوچک است، در محاسبه از x در $(0.1-x)$ صرف نظر می‌شود:

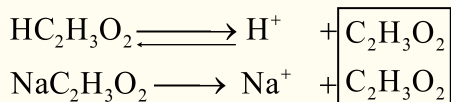
$$\frac{x^2}{0.1}=1.8\cdot10^{-5}\Rightarrow x=1.3\cdot10^{-3}\,mol/L$$

۴- ۵: تأثیر آیون مشترک (The Common Ion Effect)

رابطهٔ زیر را برای استیک اسید در یک درجهٔ حرارت معین در نظر بگیرید:

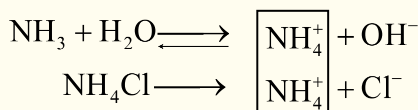
$$K_a=\frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}$$

رابطهٔ بالا برای تمام غلظت‌های استیک اسید قابل تطبیق است. هرگاه تعادل در اثر تغییر غلظت H^+، $C_2H_3O_2^-$ و یا $HC_2H_3O_2$ مختل گردد، دو جزء دیگر سیستم غلظت‌های شان را طوری عیار می‌سازند که قیمت K_a ثابت باقی مانده و تغییر نمی‌کند؛ به طور مثال: اگر مقدار بیشتر نمک استیت در محلول تعادل علاوه گردد، دراین صورت غلظت آیون H^+ کم شده و غلظت $HC_2H_3O_2$ در محلول زیاد می‌گردد و ثابت تعادل به حالت اولی خود باقی می‌ماند، علاوه کردن یک آیون در سیستم که با یکی از آیون‌های شامل همان سیستم هم نوع باشد، به نام «آیون مشترک» یاد می‌گردد، درمثال ارایه شدهٔ بالا آیون استیت نوع آیون مشترک است، غلظت این آیون سبب کاهش آیون H^+ و بالا بردن pH تعادل قبلی گردیده و تعادل جدید را بر قرار می‌سازد؛ به طور مثال:اگر سودیم استیت در محلول علاوه گردد، غلظت آیون استیت در محلول تعادل زیاد می‌شود، معادلات کیمیاوی آن‌ها به صورت زیر ارائه می‌شوند:



هرگاه معادلهٔ آیونایزیشن استیک اسید و سودیم استیت را بادقت مشاهده کنیم، می‌بینیم که غلظت آیون هایدروجن کاهش می‌یابد و pH محلول افزایش پیدا می‌کند. تنظیم مقدار سودیم استیت علاوه شده در محلول استیک اسید باعث بازرسی pH می‌شود. بازرسی دقیقانهٔ pH در بیشتر عملیهٔ‌های کیمیاوی بسیار اهمیت دارد. اساس بازرسی pH را آیون مشترک تشکیل می‌دهد.

علاوه نمودن آیون مشترک در محلول آبی یک القلی ضعیف باعث تنزیل قیمت pH در محلول می گردد؛ به طور مثال: اگر نمک NH_4Cl در محلول NH_3 علاوه گردد، غلظت OH^- و همچنان قیمت pH کاهش می‌یابد:



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$
$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

۴-۶: محاسبات در تعادل کیمیاوی

مثال: غلظت آیون H^+ و pH محلول $0.1M$ اسیتیک اسید را در صورتی که غلظت آیون اسیتیت بعد از علاوه نمودن مرکب سودیم اسیتیت به $(X+1)$ برسد، محاسبه نمایید.

حل

1 - ابتدا معادلهٔ تعادلی آن را می‌نویسیم. به خاطر باید داشت که کمیت آیونایزیشن $HC_2H_3O_2$ با $NaC_2H_3O_2$ یکسان نیست. نمک سودیم اسیتیت الکترولیت قوی بوده مکمل آیونایز می‌شود:



1 - $HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H^+ + C_2H_3O_2^-$

2 - غلظت تعادلی اولی : $0.1-x$ $\quad x \quad x$

3 - غلظت تعادلی دومی: $(0,1-x)mol/L \qquad xmol/L \qquad (x+1)mol/L$

4 - $K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = 1.8\cdot10^{-5}$

5 - $\frac{(x)(x+1)}{(0.1-x)} = 1.8\cdot10^{-5}$ $\qquad Ka = x = 1.8\cdot10^{-5}$

از آنجایی که مقدار تفکیک شدهٔ آیون اسیتات از اسیتیک اسید نا چیز است و آن را به X نمایش داده، از جمع و تفریق نمودن X می‌توان در هر دو طرف معادله صرف نظر کرد:

$\frac{x}{0,1} = 1.8\cdot10^{-5} \Rightarrow x = 1.8\cdot10^{-6} \Rightarrow$

$\Rightarrow [H] = 1.8\cdot10^{-6} \Rightarrow pH = -\log(1.8\cdot10^{-6})$

$pH = 5.75$

طوری که دیده می‌شود، غلظت H^+ بنابر تأثیر آیون مشترک از $1.3\cdot10^{-8}$ به $1.8\cdot10^{-6}$ کم شده است.

مثال: ثابت آیونایزیشن NH_3 در آب مساوی به $1.8\cdot10^{-5}$ است:

الف- غلظت آیون OH^- و pH محلول $1.0M$ مرکب NH_3 را محاسبه کنید.

ب- غلظت آیون OH^- و pH محلول $1.0M$ مرکب NH_3 را بعد از علاوه نمودن $NH_4Cl, 0.1mol$ در آن محاسبه کنید.

حل: الف



$1 - NH_3H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$2 -$ غلظت تعادلی اولی $: \quad 1.0 - x \qquad x \qquad x$

$$3 - \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

$$4 - \qquad \frac{x^2}{1.0 - x} \cong \frac{x^2}{1.0} = 1.8 \cdot \mathbf{10}^{-5}$$

$x^2 = 1.8 \cdot 10^{-5} = 18 \cdot 10^{-6} \Rightarrow x = 4.2 \cdot 10^{-3} \Rightarrow$

$\Rightarrow [OH^-] = 4.2 \cdot 10^{-3} mol / L \Rightarrow pOH = -\log(4.2 \cdot 10^{-3}) \Rightarrow$

$pOH = 2.38$

چون $pH + pOH = 14$ است؛پس:

$pH = 14.00 - 2.38 = 11.62$

$pH = 11.62$

حل جز ب:چون NH_4Cl در محلول آبی به صورت مکمل (100%) تفکیک می‌شود؛ پس آیون NH_4^+ به مقدار $0.1mol$ در محلول بیشتر گردیده است:



$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

غلظت اولی :	1.0	0	0
تعادل اولی :	$(1.0 - x)$	x	x
تعادل دومی :	$(1.0 - x)$	$(x + 01)$	x

$$\frac{(x)(x + 0.1)}{(1.0 - x)} = \frac{(x)(0.1)}{1.0} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

$x = 1.8 \cdot 10^{-4} \Rightarrow [OH^-] = 1.8 \cdot 10^{-4} mol / L$

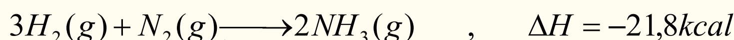
$pOH = -\log(1.8 \cdot 10^{-4}) mol / L = 3.74$

$pH = 14.00 - 3.74 = 10.26$

$pH = 10.26$

۴– ۷: اهمیت رعایت تعادل کیمیاوی در تولید صنعتی امونیا

امونیا مادۀ با اهمیت در صنعت امروزی بوده که در تهیۀ کودهای کیمیاوی، مواد انفجاری وصنعت‌های دیگر کیمیاوی مورد استفاده قرار می گیرد. کیمیادانان کوشش نموده اند تا این ماده را از تعامل مستقیم نایتروجن و هایدروجن به دست آورند. اولین عالمی که توانست امونیا را از تعامل مستقیم نایتروجن و هایدروجن به دست آورد، (Haber Process) از جرمنی بود؛ ازاین سبب این تعامل را به نام هابر یاد می‌نمایند، این تعامل از جملۀ تعامل تعادلی است:



$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \quad , \quad \Delta H = -21,8kcal$$

هرگاه در عملیۀ تولیدی NH_3 سیستم بیشتر حرارت داده شود، تعادل به طرف چپ یعنی تشکیل گازات N_2 و H_2 تغیر می کند. بدیهی است که در تولید صنعتی امونیا سعی به عمل می‌آید تا جهت و سمت تعادل بیشتر به طرف راست قرار بگیرد. برای رسیدن به همچو مطلبی لازم است تا فشار به مقدار بیشتر و حرارت به مقدار کمتر بالای سیستم وارد گردد. در صنعت عملیۀ معروف هابر (Haber Process) مروج بوده و مناسب ترین درجۀ حرارت برای تولید بیشتر امونیا $400-500^oC$ و فشار در حدود $200atm$ تثبیت گردیده است.

جدول زیر کمیت‌های فشار و درجه حرارت را که موجب تولید امونیا در دستگاه تولیدی می گردد، نشان می‌دهد، در این دستگاه نسبت حجم نایتروجن و هایدروجن گازی 1:3 است:

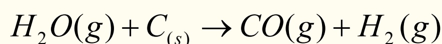
جدول (4 - 4) تأثیر فشار وحرارت بالای تشکیل امونیا از مواد اولیه

حرارت به	ثابت تعادل به $mol^{-2} \cdot L^2$	فیصدی مولی امونیا درمخلوط تعادلی		
		10atm	100atm	1000atm
209	650	51	82	98
467	0,5	4	25	80
758	0.014	0.5	5	13

اگر تعامل تولید امونیا در فشار و درجه حرارت عادی انجام یابد، هزارها سال را در بر خواهد گرفت تا تعادل در جهت تولید صنعتی امونیا برقرار گردد؛ اما با زیادشدن درجۀ حرارت الی 500^oC و فشار وارده در حدود $200atm$ این تعادل به سرعت برقرار و تولید امونیا تقریباً 17% در وقت بسیار کم صورت می گیرد؛پس گازات تعامل کرده N_2, H_2 همراه با مقدار مایع گاز ناشده NH_3 دوباره وارد چرخ تولید می‌شوند و عملیۀ تولید NH_3 به همین طریق ادامه می‌یابد.

کیمیادان مشهور المانی فرتس هابر (1868 - 1934) جایزۀ نوبل را با عالم دیگر به نام کارل بوش

در سال 1918 به خاطر به دست آوردن امونیا به اساس تعامل گاز نایتروجن وهایدروجن به دست آوردند. آلمان‌ها در سال 1913 امونیا را به دست آورده و مواد انفجاری را از آن تهیه نموده اند که برایشان امیدوار کنندهٔ پیروزی در جنگ اول جهانی بود. برای سنتیز امونیا، گازنایتروجن را از تقطیر تدریجی هوای مایع و هایدروجن را از عبور دادن بخارات آب از ترکیب کاربن داغ به دست آورد:



$$H_2O(g) + C_{(s)} \rightarrow CO(g) + H_2(g)$$

همچنان هایدروجن را می‌توان از تقطیر نفت خام نیز به دست آورد

در صنعت امونیا را به حرارت $550^\circ C$ وفشار $350atm$ درموجودیت اکساید آهن و یا اکساید MgO و Al_2O_3 به دست آورد.



فرتس هابر



خلاصهٔ فصل چهارم

*بیشتر تعاملات کیمیاوی که در طبیعت به وقوع می‌پیوندد، رجعی (برگشت پذیر) اند.

* تعادل در عملیه‌های فزیکی و تعاملات کیمیاوی برقرار شده می‌تواند.

* در اثر تبخیر، نخست مالیکول‌های آب به صورت بخار که گاز خوانده می‌شود، به فضای ظرف سربسته وارد می‌شوند و پس از زمان معین در اثر تصادم با یکدیگر، دوباره متراکم شده و به مایع تبدیل می‌شوند.

* در تعادل کیمیاوی شواهد معتبر عینی و قابل دید در استقرار حالت تعادل به مشاهده نمی‌رسد. این حالت در اثر تغییرات خود به خودی به وجود می‌آید.

* سرعت یکی از اجزای تعامل کننده مستقیماً متناسب به کتلهٔ فعال آن بوده و سرعت یک تعامل کیمیاوی مستقیماً متناسب به حاصل ضرب کتله‌های اجزای تعامل کننده است.

* تساوی سرعت هاو ثابت غلظت تا زمانی پابرجا است که کدام عاملی تعادل را برهم نزند. عوامل مؤثر عبارت از تغییر غلظت، فشار، درجهٔ حرارت و کتلست بوده که سبب برهم خوردن تعادل می‌شوند.

* اگر کدام عاملی موجب بر هم زدن حالت تعادلی یک سیستم شود، سیستم در جهتی جا بجا می‌شود که با عمل مزاحم مقابله کرده و اثر آن را بر طرف و یا کم می‌سازد، بدین ترتیب در سیستم یاد شده یک تعادل جدید بر قرار می‌شود.

* تیزاب ها، قلوی‌ها و نمک‌ها در محیط آبی تعامل می‌نمایند، در محیط آبی این مرکبات به آیونها پارچه شده که بین آن‌ها عمل متقابل کیمیاوی موجب همچو تعاملات می‌شود.

* علاوه کردن یک آیون در سیستم که با یکی از آیون‌های شامل همان سیستم هم نوع باشد، به نام «آیون مشترک» یاد می‌گردد.

* هرگاه در عملیهٔ تولیدی NH_3 سیستم بیشتر حرارت داده شود، تعادل به طرف چپ یعنی تشکیل گازات N_2 و H_2 تغییر می‌کند.

سؤال‌های فصل چهارم

پرسش‌های زیر را محاسبه نموده و توضیح دهید:

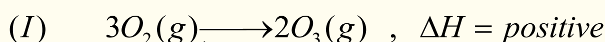
1 -مقدار معین PCl_5 در یک ظرفی که $12dm^3$ حجم دارد، الی $270^o C$ حرارت داده می‌شود:



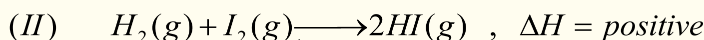
$$PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

در ظرف در حالت تعادل $0.21mol\ PCl_5$, $0.32mol PCl_3$ و $0.32mol\ Cl_2$ وجود دارند. ثابت تعادل (K_C) را محاسبه کنید. جواب: $K_C = 0.040$

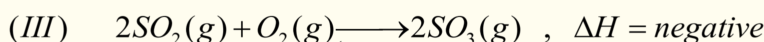
2 -معادلات تعادلی زیر را در نظر بگیرید:



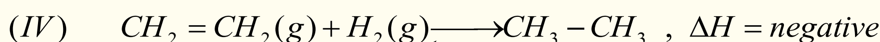
$$(I) \quad 3O_2(g) \rightleftarrows 2O_3(g) \quad , \quad \Delta H = positive$$



$$(II) \quad H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g) \quad , \quad \Delta H = positive$$



$$(III) \quad 2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2SO_3(g) \quad , \quad \Delta H = negative$$



$$(IV) \quad CH_2 = CH_2(g) + H_2(g) \rightleftarrows CH_3 - CH_3 \quad , \quad \Delta H = negative$$

a) با افزایش درجه حرارت تعادل کیمیاوی به کدام سمت تغییر جهت می‌دهد؟

b)حالت تعادل کدام یکی از معادلات بالا در صورت افزایش فشار مجموعی تغییر نمی‌خورد؟

3 -یک مول HI به درجه حرارت ثابت در یک ظرف قرار داده شد. بعد از استقرار حالت تعادل دریافتند که $01mol$ آیودین در ظرف تشکیل شده است. ثابت تعادل، (K_C) را محاسبه کنید.

جواب: $K_C = 0.0125\cdot$

4 -قاعدهٔ لی شاتلیه را بیان وموارد تطبیق صنعتی آن را معرفی کنید.

5 -تعادل گازی $2A(g) \rightleftarrows 2B(g) + C(g)$ را در نظر بگیرید. چهار مول A به مصرف رسیده که به اندازه $1.0mol$ مرکب C در فلاسک تشکیل شده است. ثابت تعادل را محاسبه کنید.

6 - ثابت ایونایزیشن تیزاب‌های زیر داده شده است:

تیزاب		K_a
الف - بنزوییک اسید	$(Benzoic\ acid)$	$6,4\times10^{-5}$
ب - نایترس اسید	$(Nitrous acid)$	$4,5\times10^{-4}$
ج -فارمیک اسید	$(Formic\ acid)$	$1,6\times10^{-4}$
د - کلورس اسید	$(Chlorous acid)$	$1,1\times10^{-2}$
هـ - هایپوبرومس اسید	$(Hypobromous\ acid)$	$2,1\times10^{-9}$

تیزاب‌های داده شده را به اساس قوت شان تصنیف نمایید.

7 - غلظت H^+ , $C_7H_5O_2^-$ و $HC_7H_5O_2$ را در محلول $0.5M$ اسیتیک اسید تعیین نمایید.
$(K_a = 6.4\cdot10^{-5})$

8 – معادلهٔ کیمیاوی $2CO(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)+heat$ را در نظر بگیرید و تأثیر فکتورهای زیر را بالای آن بیان نمایید:

a–استعمال کتلست

b–ازدیاد درجهٔ حرارت

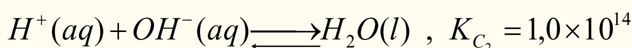
c– کاهش حجم ظرف تعامل

d– تأثیر واردنمودن گاز He را درظرف بالای غلظت CO_2، در صورتیکه حجم ظرف تعامل ثابت باقی بماند.

9 – معادلات کیمیاوی زیر با ثابت‌های تعادل آن‌ها داده شده اند:

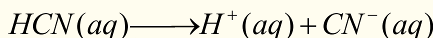


$$HCN(aq)+OH^-(aq) \rightleftharpoons CN^-(aq)+H_2O(l)\ ,\ K_{c_1}=4.9\times10^4$$



$$H^+(aq)+OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l)\ ,\ K_{C_2}=1,0\times10^{14}$$

قیمت K_C معادلهٔ کیمیاوی پایین را با در نظر داشت قیمت‌های داده شدهٔ بالا محاسبه کنید:



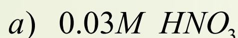
$$HCN(aq) \rightleftharpoons H^+(aq)+CN^-(aq)$$

10 – تعاملات رجعی و غیر رجعی چه نوع تعاملات اند؟ تجربه یی را نشان دهید که تعامل را رجعی سازد.

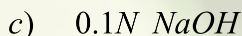
11 – یک محلول از $0.02molar$ سودیم فارمیت $(NaCHO_2)$ با یک لیتر محلول $0.05M\ HCHO_2$ تهیه گردیده است، با فرض این که در حجم محلول هیچ نوع تغییری به وجود نیامده است، غلظت آیون H^+ را در محلول محاسبه نمایید. $K_a=1,6\times10^{-4}$

12 – پروپانوییک اسید $(Propanoicacid, HC_3H_5O_2)$ درمحلول $0.5M$ خویش به اندازهٔ 0.72% تفکیک می‌شود، ثابت تفکیک تیزاب چند است؟

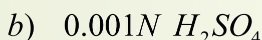
13 – فرض نمایید که در محلول‌های داده شدهٔ زیر تفکیک 100% صورت گرفته باشد، pH و pOH آنها را محاسبه کنید:



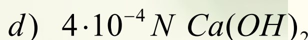
a) $0.03M\ HNO_3$



c) $0.1N\ NaOH$



b) $0.001N\ H_2SO_4$



d) $4\cdot10^{-4}N\ Ca(OH)_2$

14 – خانه‌های خالی جدول ذیل را با تحریر جواب‌های درست پر نمایید:

تیزاب یا القلی	$[H^+]$ و mol/L	$[OH^-]$ و mol/L	PH	pOH
X خنثي		$1.0\cdot10^{-7}$	7	7
$0,01N\ NaOH$				
X تیزابي	$7.0\cdot10^{-4}$			
X تیزابي				$12\cdot4$

محلول‌های آبی تیزاب‌ها والقلی‌ها



ساینس دانان از زمان‌های بسیار قدیم به اساس تجارب کیمیاوی با تیزاب‌ها و قلوی‌ها و خواص آن‌ها آشنایی حاصل نموده اند، کشف کردند که تیزاب‌ها دارای مزهٔ ترش اند، رنگ بعضی معرف‌ها را تغییر می‌دهند؛ به طورمثال: لتمس آبی را به سرخ تبدیل می‌نماید. کلمهٔ تیزاب(acid)از کلمهٔ لاتین اسیدوس(Acidus)اشتقاق یافته است و معنای لغوی کلمهٔ اسیدوس (ترش) است. القلی‌ها دارای مزه تلخ اند و محلول آبی القلی‌ها لشم حس می‌گردد. کلمهٔ القلی (base) از کلمهٔ قدیمی انگلیسی (debase)به معنای کاستن و یا کاهش گرفته شده است. در واقعیت امر، وقتیکه تیزاب‌ها و قلوی‌ها به نسبت‌های معین با هم مخلوط می‌شوند، قلوی‌ها مقدار تیزاب‌ها را در محلول‌های آبی مربوطه کاهش می‌بخشند که همانا به اصطلاح (debase) مطابقت دارد. در این فصل می‌آموزیم که تیزاب‌ها و القلی‌ها را علما چطور تعریف کرده و تفاوت آن‌ها را بیان نموده اند؟

چه طور می‌توانیم تیزاب‌ها و القلی‌های ضیعف و قوی را از هم فرق نمایم ؟مفهوم pH چیست؟ pH , K_a و k_b محلول‌های آبی تیزاب‌ها و القلی‌ها چطور محاسبه می گردد ؟

۵–۱: تعریف تیزاب‌ها و القلی‌ها

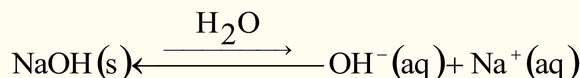
۱– تعریف تیزاب‌ها و القلی‌ها به اساس نظریهٔ سوانت ارهینیوس (*Svant Arrhenius*)

کیمیادانان در زمان‌های بسیار گذشته خواص تیزاب‌ها و القلی‌ها را به ترکیب وساختمان مالیکولی آن‌ها نسبت داده اند، به اساس نظریهٔ ارهینیوس، تیزاب‌ها مرکباتی اند که در محلول آبی شان آیون‌هایدروجن (H^+) و القلی‌هامرکباتی اند که در محلول‌های آبی شان آیون‌هایدروکساید (OH^-) را تولید می کنند؛به طور مثال: وقتیکه گاز هایدروجن کلوراید در آب حل گردد، به آیون‌های H^+ و Cl^- پارچه می گردد و یا به عبارت دیگر آیون‌های هایدریشن شدهٔ H^+ و Cl^- را تولید می کند:

$$HCl(g) \xrightleftharpoons{H_2O} H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

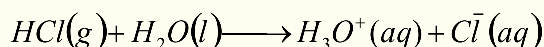
محلول آبی هایدروجن کلوراید (HCl) به نام هایدروکلوریک اسید (*Hydrochloric Acid*) یاد می‌شود. غلیظ ترین محلول آبی HCl در حدود 37% می‌باشد.

سودیم هایدروکساید $(NaOH)$ یکی از مثال‌های القلی ارهینیوس بوده، وقتی که سودیم هایدروکساید (*Sodium hydroxide*) در آب حل گردد، به آیون‌های Na^+ و OH^- پارچه می‌شود:



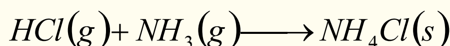
۲– تعریف اسیدها و القلی‌ها به اساس نظریه برونستید– لوری (*Bronsted – Lowry*)

در سال 1923، جوهانس برونستید (*Johannes Bronsted*) کیمیادان دنمارکی و توماس لوری (*Thomas Lowry*) کیمیادان انگلیسی تعریف کامل تر و جامع تری را برای اسیدها و القلی‌ها با توجه به ساختمان مالیکولی و الکترونی آن‌ها ارائه کرد، بر اساس تعریف برونستید– لوری هر مادهٔ پروتون دهنده تیزاب و هرمادهٔ پروتون گیرنده عبارت از القلی است؛به طورمثال: در نتیجهٔ تعامل (H^+) با آب آیون‌هایدرونیم $(Hydronium\ ion, H_3O^+)$ تشکیل می‌شود که پروتون دهنده (H^+) و H_2O پروتون گیرنده است. آیون‌هایدرونیم به شکل مغلق $H(H_2O)_4^+$ یا $H_9O_4^+$ هم تشکیل می گردد؛ پس به اساس تعریف و نظریهٔ برونستید–لوری آب یک القلی و HCl یک تیزاب است:



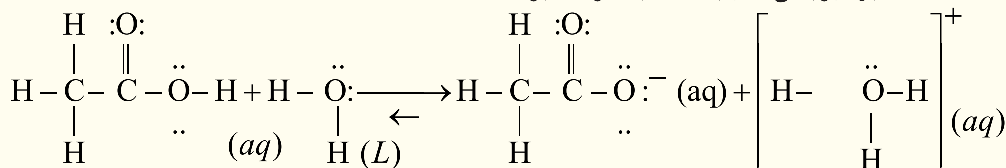
این تعریف نه تنها در محدودهٔمحلول‌های آبی، بلکه خارج از آن نیز قابل تطبیق است؛ به طور مثال: اگر ما تعامل گاز HCl را با گاز NH_3 مورد مطالعه قرار دهیم، می‌بینیم که HCl پروتون (H^+) را به NH_3 داده و NH_3 آن را می گیرد که در این صورت HCl پروتون دهنده و به حیث تیزاب برونستید– لوری، NH_3 پروتون گیرنده و به حیث القلی برونستید – لوری عمل می‌نماید و در نتیجه

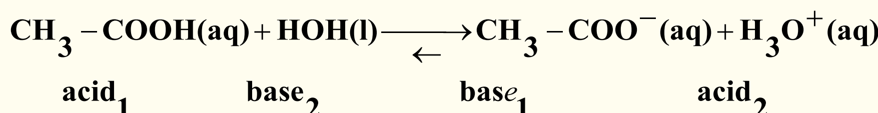
نمک جامد امونیم کلوراید (NH_4Cl) را می‌سازد:



$$HCl(g) + NH_3(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$$

جوره‌ها ی مزدوج تیزاب‌ها والقلی‌ها: گسترش تعریف تیزاب‌ها والقلی‌ها ی برنستید- لوری نشان می‌دهد که تیزاب‌ها مواد پروتون دهنده والقلی‌ها مواد پروتون گیرنده می‌باشند. انیون هر تیزاب القلی مزدوج آن بوده واگر یک تیزاب‌هایدروجن خود را از دست دهد، القلی مزدوج مربوطهٔ آن به دست می‌آید. در صورتی که یک القلی مزدوج آیون‌هایدروجن را جذب نماید، تیزاب مزدوج آن حاصل می گردد.طبق نظریهٔ برونستید لوری هرتیزاب دارندهٔ القلی مزدوج و هر القلی دارای تیزاب مزدوج خود می‌باشد؛ به طور مثال: آیون Cl^- القلی مزدوج تیزاب HCl است. H_2O القلی مزدوج تیزاب H_3O^+ است. القلی مزدوج CH_3-COOH عبارت از CH_3-COO^- است که معادلهٔ آیونایزیشن اسیتیک اسید قرار زیر است:



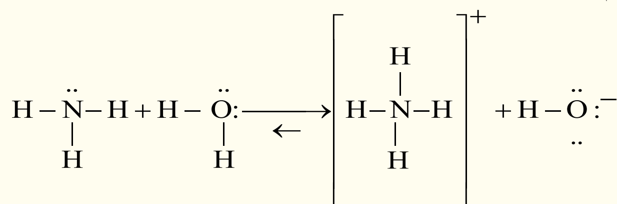


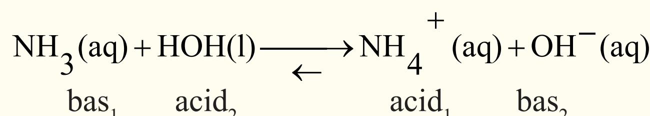
$$CH_3-COOH(aq) + HOH(l) \rightleftarrows CH_3-COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

acid₁ base₂ base₁ acid₂ → $acid_1$ $\quad base_2 \quad base_1 \quad acid_2$

فورمول القلی مزدوج همیشه دارای یک جز اتوم هایدروجن و یک یابیشتر از یک چارج منفی را دارا است، در مقابل فورمول تیزاب مزدوج یک یا چندچارج مثبت رادارامی‌باشد.

در معادلهٔ بالا دوجوره القلی مزدوج وتیزاب مزدوج 1 و 2 نشان داده شده است.آ یون اسیتات (CH_3COO^-) القلی مزدوج تیزاب سرکه (CH_3COOH) است. تعریف برونستید به ما اجازه می‌دهد تا امونیا را یک مرکب القلی بگویم؛ زیرا این مرکب پروتون گیرنده است:





$$NH_3(aq) + HOH(l) \rightleftarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

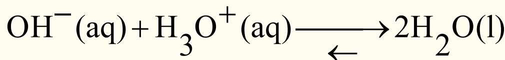
$bas_1 \quad acid_2 \quad acid_1 \quad bas_2$

دراین جا NH_4^+ تیزاب مزدوج القلی NH_3 بوده و OH^- القلی مزدوج H_2O است.

به خاطر داشته باشید که اتومی را می‌توان به حیث القلی برونستید قبول کرد که دارای جوره الکترون

آزاد بوده وایون H^+ را بالای خود نصب نماید.

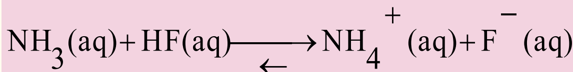
به صورت خلاصه اگر به NaOH متوجه شویم، تصور خواهیم کرد که این مرکب القلی نبوده؛ زیرا نمی‌تواند پروتون را بالای خود نصب نماید. چون NaOH یک الکترولیت بوده و در حالت محلول به طور مکمل آیونایزیشن گردیده؛ بنابراین به شکل یک القلی قوی وپروتون گیرنده عمل نموده؛به این اساس یک القلی برونستید است :



$$OH^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons 2H_2O(l)$$

به این اساس زمانیکه ما NaOH ودیگر هایدروکسایدها را القلی می‌نمامیم، در حقیقت ما موجودیت گروپ OH^- را در آنها تصور نموده که از آیونایزیشن آنها به وجود می آید.

مثال: جوره‌های مزدوج القلی وتیزاب‌ها را در تعامل فی مابین امونیا وهایدروجن فلوراید قرار معادلهٔ زیر نشان دهید:



$$NH_3(aq) + HF(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + F^-(aq)$$

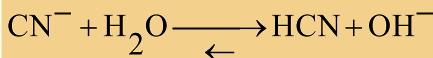
حل ونتیجه گیری

چون امونیا NH_3 نسبت به $\mathbf{NH_4^+}$ یک اتوم هایدروجن ویک چارج مثبت کمتر را دارا است و به همین ترتیب $\mathbf{F^-}$ نسبت به **HF** یک اتوم هایدروجن کمتر ویک چارج منفی بیشتر را دارا است؛ بنابراین جورهای مزدوج آنها عبارت اند از:



1 - NH_3 القلی مزدوج NH_4^+، 2 - F^- القلی مزدوج HF

حل کنید: جوره‌های مزدوج القلی وتیزاب را در تعامل زیر نشان دهید :

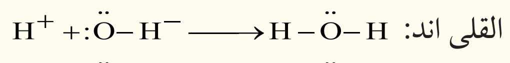


$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

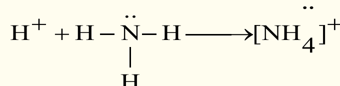
فورمول آیون‌هایدرونیم (H_3O^+) نشان می‌دهد که این آیون متشکل از یک مالیکول آب ویک پروتون هایدریت شده بوده و پروتون‌ها می‌توانند با بیشترین مالیکول آب یکجاشده، مالیکول‌های مغلق را تشکیل دهند که مثال آن را می‌توان $H_5O_2^+$ و $H_9O_4^+$ ارائه کرد؛ به هر صورت ما همیشه آیون‌هایدرونیم را به کار میبریم.برای ساده ساختن وسهولت در کار محاسبات به عوض آیون‌هایدریت، H^+ ویا H_3O^+ را تحریر مینمایند. عموماً در ارائهٔ غلظت محلول‌ها، ایون H^+ یا H_3O^+ را تحریر مینمایند.

۳– تعریف تیزاب‌ها والقلی‌ها به اساس نظریهٔ گیلبرت نیوتون لیو یس (*G.N.Lewis*)

در مباحث گذشته خواص القلی‌ها وتیزاب‌ها از نظر برونستید بیان شده بود؛ از نظر برونستید هرماده پروتون گیرنده عبارت از القلی است. نظر به تعریف برونستید آیون‌هایدروکساید و امونیا «هردو» القلی اند:



$$H^+ + :\ddot{\underset{..}{O}}-H^- \longrightarrow H-\ddot{\underset{..}{O}}-H$$

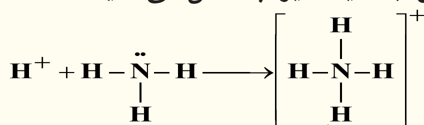


$$H^+ + H-\underset{\underset{H}{|}}{\ddot{N}}-H \longrightarrow [NH_4]^+$$

به هر صورت اتومی که الکترون اخذ می‌نماید، دارای جوره الکترون آزاد می‌باشد. این مشخصات مربوط به خواص NH_3، OH^- ودیگر مواد، تعریفات برونستید برای تیزاب‌ها والقلی‌ها است.

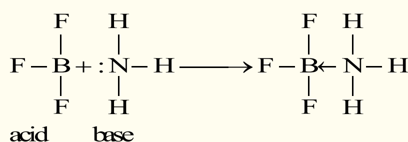
کیمیادان امریکایی به نام لیویس (G.N.Lewis) در سال 1922 تعریف زیر را برای تیزاب‌ها والقلی‌ها فورمول بندی وطرح نمود:

القلی‌ها موادی اند که می‌توانند جوره الکترون‌های آزاد خود را ازدست دهند و تیزاب‌ها موادی اند که جوره الکترون‌های آزاد مواد را به خود بگیرند؛ به طور مثال: در تعامل پروتونیشن امونیا، مالیکول امونیا به حیث القلی عمل نموده که لیویس آنرا تعریف نموده و جوره الکترون‌های خود را به پروتون H^+ که از نظر لیویس به حیث تیزاب عمل می‌نماید، از دست می‌دهد:



از نظر لیویس تعامل القلی وتیزاب با گرفتن و دادن جوره الکترون‌ها بایک دیگر منجر به تولید نمک وآب نمی‌گردد. تعریفات لیویس به القلی وتیزاب نسبت به تعریفات علمای دیگر بیشتر معمول بوده؛ زیرا تعامل القلی وتیزاب چندین تعامل دیگر را نیز در قبال داشته که این تعاملات در تعریفات تیزاب والقلی علما ی دیگر شامل نمی‌باشد. تعامل امونیا و بورون فلوراید را به حیث مثال در زیر ملاحظه می‌نماییم:

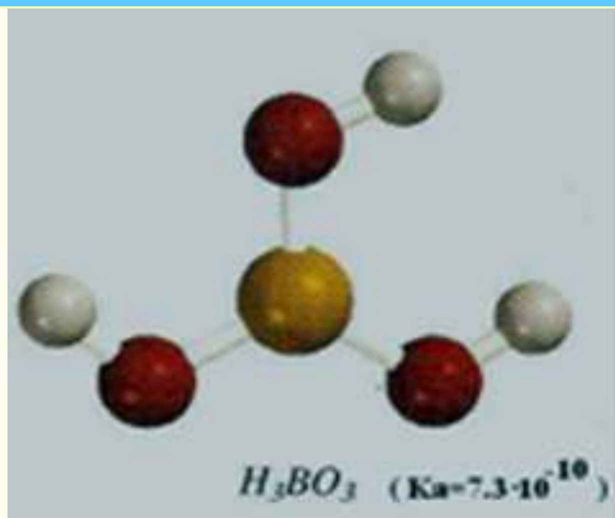


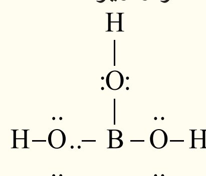


شکل (5 - 1)تعامل امونیا با بورون ترای فلوراید

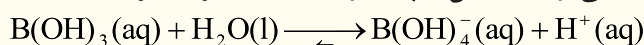
در مبحث‌های دیگرما دیدیم که اتوم عنصر بورون (B) در BF_3 دارای sp2 – hybride است؛ اما اوربیتال خالی 2p آن جوره الکترونهای آزاد امونیا را اخذ می‌نماید؛ بنابراین به اساس تعریف لیویس فورمول BF_3 یک تیزاب بوده، باوجودیکه در ترکیب آن پروتون قابل آیونایزیشن هم موجود نیست. قابل یاد آوری است اینکه بین نایتروجن و بورون درمرکب H_3NBF_3 یک رابطهٔ کواردینیشن موجود است.

تیزاب دیگر لیویس عبارت از بوریک اسید (H_3BO_3) است، بوریک اسید (این تیزاب نوع تیزاب ضعیف بوده که در شستن چشم از آن استفاده می‌گردد.) نوع اکسی اسید است که فورمول ساختمانی آن قرار زیر است:





به خاطر بسپارید که بوریک اسید در آب آیونایز نه شده و تولید H^+ را کرده نه می‌تواند، تعامل آب با بوریک اسید قرار زیر است :



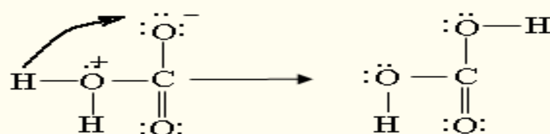
$$B(OH)_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons B(OH)_4^-(aq) + H^+(aq)$$

در این تعامل اسید – القلی لیویس بوریک اسید یک جوره الکترون آیون‌هایدروکساید را که از مالیکول آب حاصل می‌شود، اخذ می‌نماید. کاربن دای اکساید و آب قرار زیر تعامل می کند:



$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

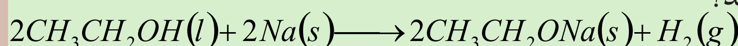
به این ترتیب H_2O القلی لیویس و CO_2 تیزاب لیویس است، در مرحلهٔ بعدی یک پروتون از اتوم آکسیجن دارندهٔ چارج مثبت جداشده وبالای آکسیجن دارندهٔ چارج منفی مستقر می‌گردد که درنتیجه H_2CO_3 حاصل می‌شود:





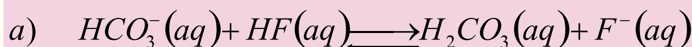
فعالیت

ایتانول ($Ethanol, C_2H_5OH$) که یک مرکب عضوی اکسیجن دار است، مطابق معادلهٔ کیمیاوی زیر با فلز سودیم (Na) تعامل می کند. با توجه به تعریف تیزاب‌ها، از هایدروجن مجموعی مرکب مذکور کدام یکی از اتوم‌های هایدروجن آن نوع هایدروجن تیزابی است؟ از این مثال چه نتیجهٔ میگیرید؟



$$2CH_3CH_2OH(l) + 2Na(s) \longrightarrow 2CH_3CH_2ONa(s) + H_2(g)$$

مثال اول : در تعاملات زیر نمونه‌های یک تیزاب و یک القلی را مشخص سازید:



$$a)\quad HCO_3^-(aq)+HF(aq)\rightleftarrows H_2CO_3(aq)+F^-(aq)$$

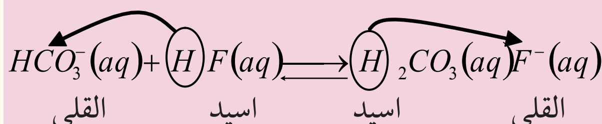


$$b)\quad HCO_3^-(aq)+OH^-(aq)\rightleftarrows CO_3^{2-}(aq)+H_2O(l)$$

حل: با توجه به تعریف برونستید-لوری که اسید عبارت از مادهٔ پروتون دهنده والقلی عبارت از مادهٔ پروتون گیرنده است، در قدم نخست باید پروتون دهنده‌ها و پروتون گیرنده‌ها در هر دو طرف معادلات ارائه شده، به a و b شناسایی شوند.

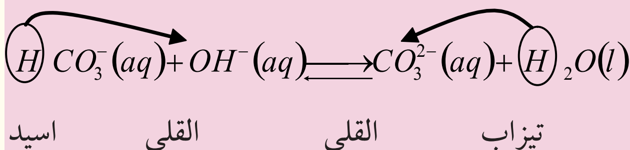
الف- در سمت چپ معادله HF و در سمت راست معادله H_2CO_3 پروتون دهنده اند، HCO_3^- و F^- از جملهٔ پروتون گیرنده‌ها می‌باشند.

بنابر این، با تشخیص پروتون دهنده‌ها و پروتون گیرنده ها، اسیدها و القلی‌ها را نشانی کرده و نام‌های شانرا در پایین فورمول‌های شان می‌نویسیم:



در این معادله H_2CO_3 و HCO_3^- و همچنان HF و F^- جوره‌های مزدوج تیزاب و القلی با یکدیگر اند.

ب- در مورد معادلهٔ (b) نیز شبیه به (a) با در نظر داشت تعریف برونستید - لوری می‌توان نوشت:



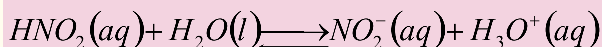
حل کنید: معادلهٔ تعامل کیمیاوی زیر را در نظر بگیرید:



$$H_2CO_3(aq)+CN^-(aq)\rightleftarrows HCN(aq)+HCO_3^-(aq)$$

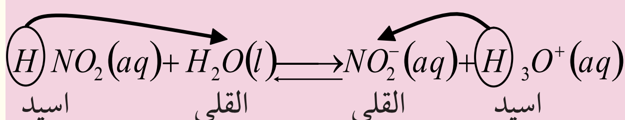
تیزاب‌ها و القلی‌ها را در هر دو طرف معادله نشانی کنید و به همین ترتیب بگویید که کدام تیزاب به حیث تیزاب مزدوج القلی واقع در سمت چپ معادله است؟

مثال دوم: در معادلهٔ کیمیاوی زیر انواع تیزاب و القلی و همچنان تیزاب مزدوج القلی مربوطه و القلی مزدوج تیزاب مربوط را نشانی کنید:



$$HNO_2(aq)+H_2O(l) \rightleftharpoons NO_2^-(aq)+H_3O^+(aq)$$

بر حسب تعریف برونستید- لوری در مورد تشخیص نوعیت تیزاب و القلی چنانکه در مثال‌های قبل تطبیق گردید، در این مثال نیز عین قاعده تطبیق می گردد:



در مثال بالا، NO_2^- القلی مزدوج تیزاب HNO_2 و H_3O^+ تیزاب مزدوج القلی H_2O گفته می‌شود.

خصوصیات یک تیزاب و یک القلی به صورت زیر خلاصه می‌شود:

1 - القلی یک مادهٔ پروتون گیرنده است؛ صرف موجودیت OH^- یگانه مثال چنین القلی بوده نمی‌تواند.

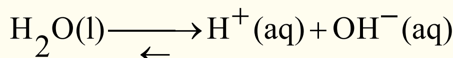
2 -تیزاب‌ها و القلی‌ها نه تنها به صورت مالیکول‌های خنثی؛ بلکه به صورت آیون نیز می‌باشند.

3 - تعاملات تیزاب‌ها و القلی‌ها صرف به محلول‌های آبی محدود و منحصر شده نمی‌توانند.

4 - بعضی مواد در مقایسه با خصوصیات مواد تعامل کنندهٔ دیگر، هم به حیث تیزاب و هم به حیث القلی عمل می کنند.

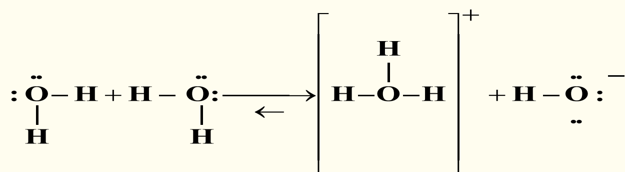
۵-۲ :خواص تیزابی والقلی آب

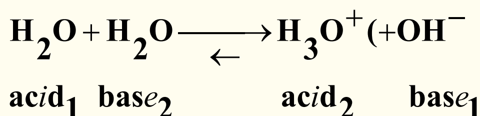
قراری که می‌دانیم آب محلل خوب مواد بوده ویکی از خواص خوب آب این است که هم به حیث تیزاب و هم به حیث القلی خود را تبارز می‌دهد. درتعامل آب با امونیا (NH_3) خاصیت تیزابی آب و در تعامل آب با HCl و CH_3-COOH خاصیت القلی آب آشکار می گردد.آب الکترولیت ضعیف بوده؛ ازاین سبب خواص هدایت برقی کمتر رادارد؛ لیکن آیونایزیشن آب به صورت جزیی و کمتر می‌باشد:



$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq)+OH^-(aq)$$

این تعامل را به نام آیونایزیشن خود به خودی (auto ionization) آب یاد می کنند. برای درک خاصیت تیزابی والقلی آب، این مرکب را در چارچوب تعریف لیویس مطالعه می‌نمایم و آیونایزیشن خودی آن را در زیر می‌بینیم:



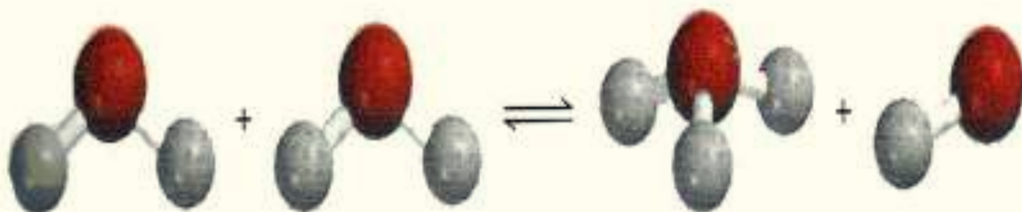


$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

acid$_1$ base$_2$ acid$_2$ base$_1$

جوره‌های مزدوج تیزاب والقلی آب عبارت است از :

1 - H_2O القلی و H_3O^+ تیزاب 2 - H_2O تیزاب و OH^- القلی



شکل (5 - 2) مودل مالیکولی آب در تعامل بین مالیکولی و تشکیل آیون‌هایدرونیم وآیون OH^-

در تعامل تیزاب – القلی در محلول‌های آبی مطالعه نمودیم که کمیت مهم عبارت از غلظت آیون‌هایدروجن است که به شکل H^+ ویا H_3O^+ ارائه می گردد.ثابت تعادل معادلهٔ آیونایزیشن بین مالیکولی آن قرار زیر است:

$$K_c = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} \qquad K_c = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

چون آب به مقدار ناچیز آیونایزیشن شده وغلظت آب $[H_2O]$ تاحدی ثابت باقی میماند؛ بنابرآن حاصل ضرب دوثابت مساوی به ثابت سومی بوده؛ پس:

$$K_c[H_2O] = K_w = [H^+][OH^-]$$

ثابت تعادل K_w را به نام ثابت حاصل ضرب غلظت آیونی آب یاد می‌نمایند که در حرارت معین آیون‌های H^+ و OH^- به دست می‌آید.

به حرارت $25°C$ یک لیتر آب $(55.5 mol/L)$ آیونایزیشن شده ودرنتیجه $[H^+] = 10^{-7} mol/L$ و $[OH^-] = 10^{-7} mol/L$ حاصل می گردد؛ پس:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-7} mol/L \cdot 10^{-7} mol/L = 10^{-14}$$

اگر بخواهید که ده آیون H^+ (H_3O^+) ویا OH^- را از یک لیتر آب دریک ثانیه در یافت نماید، ممکن دوسال را برای در یافت آیون‌ها بدون وقفه کار کرد تا یک آیون H^+ را به دست آورد.

نوت : در محلول‌های غیر الکترولیت وآب خالص به حرارت $25°C$ رابطهٔ بالا همیشه صدق می‌نماید؛ یعنی:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

اگردریک محلول $[H^+]=[OH^-]$ باشد، محلول مذکور خنثی بوده، درصورتیکه $[H^+]>[OH^-]$ باشد، محلول تیزابی و اگر $[H^+]<[OH^-]$ باشد، محلول القلی است. غلظت $[H^+]$ و $[OH^-]$ مزدوج یک دیگر بوده باتنقیص یکی آنها، دیگر آن زیاد شده؛ امابا آن هم حاصل ضرب شان مساوی به 10^{-14} است

مثال : اگر $[H^+]=10^{-6}M$ باشد، غلظت آیون $[OH^-]$ قرار زیر به دست می‌آید:

$$K_w=[H^+][OH^-]=10^{-14}$$

$$[OH^-]=\frac{10^{-14}}{[H^+]}=\frac{10^{-14}}{10^{-6}}=10^{-8}M$$

به اساس محاسبهٔ بالا می‌توان غلظت $[H^+]$ و $[OH^-]$ تمام محلول‌ها را محاسبه و در تمامی محلول‌ها در نظر گرفت.

مثال: غلظت آیون $[OH^-]$ درمحلول خالص امونیای خانگی 0.025 مولر است، غلظت $[H^+]$ را در محلول یادشه محاسبه نمایید.

حل : چون $K_w=[H^+][OH^-]=10^{-14}$ است؛ پس :

$$[H^+]=\frac{10^{-14}}{[OH^-]}=\frac{10^{-14}}{[0.025]}=4.0\cdot10^{-12}$$

نظریه: چون $[H^+]<[OH^-]$ است محیط محلول قلوی است، ما در مباحث گذشته در تعاملات امونیا با آب این مطلب را مطالعه نمودیم.

تمرین: غلظت آیون $[OH^-]$ را در محلول HCl محاسبه کنید، در صورتیکه غلظت آیون‌هایدروجن در آن مساوی به 1.3 مولر باشد.

۵ – ۳ : pH – معیار تیزابیت

چون غلظت آیون $[H^+]$ و $[OH^-]$ درمحلول‌های آبی بیشتر بسیار کوچک است؛ بنابرآن استفاده از آن مشکل است؛ ازاین سبب عالم دنمارکی کیمیای حیاتی به نام سورن سن (Sorensen) در سال 1909 یک نظر بسیار خوبی را پیشنهاد کرد که عبارت از pH است.

pH (توان آیون‌هایدروجن محلول‌ها) عبارت از منفی لوگارتم غلظت آیون(مول فی لیتر) هایدروجن در یک محلول است:

$$pH=-\log[H^+]\quad,\quad pH=-\log[H_3O^+]$$

ثابت pH یک محلول کمیت مقداری آن است.

نوت : به خاطر داشته باشید که واحد pH تا 14 با چندین واحد $[H^+]$ تغییر می‌نماید.

چون pH یک طـــــریقهٔ سادهٔ ارایهٔ غلظت آیون‌هایدروجن در محلول‌ها به حرارت $25°C$ است؛

بنابرآن توسط هر واحد مشخص شده می‌تواند :

در محلول تیزابی : $\left[H^+\right] > 10^{-7} M, \; pH < 7$

در محلول القلی : $\left[H^+\right] < 10^{-7} M \; , pH > 7$

در محلول خنثی : $\left[H^+\right] = 10^{-7} M \; , pH = 7$

به یاد داشته باشید که صعود pH بسیار کم است.

pH یک محلول تیزابـــی غلیظ منفی است؛ به طور مثال: pH محلول 2.0 مولر **HCl** مساوی به -0.30 است.

در لابراتوارها pH محلول‌ها را توسط آله‌یی به نام pH – متر (pH–meter) اندازه می‌نمایند که در شکل (5 - 3) ملاحظه می‌گردد. جدول(5 - 1) کمیت‌های pH بعضی محلول‌های معمولی و عادی را نشان می‌دهد.

pOH (توان غلظت آیون‌هایدروکساید) مشابه به pH بوده وعبارت از منفی لوگارتم غلظت آیون‌هایدروکساید $\left[OH^-\right]$ می‌باشد؛ بنابراین قرار تعریف نوشته کرده می‌توانیم که:

$$pOH = -\log OH$$

حالا به ثابت حاصل ضرب غلظت آیونی آب را توجه نموده، می‌نویسیم که :

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

منفی لوگارتم هردوطرف معادلهٔ بالا را به دست می‌آوریم : $-\log\left[H^+\right]\left[OH^-\right] = -\log 10^{-14}$

$$-\log\left[H^+\right] - \log\left[OH^-\right] = 14.00$$

$$-\log\left[H^+\right] + \left\langle -\log\left[OH^-\right]\right\rangle = 14.00$$

قرار تعریف pHو pOH نوشته کرده می‌توانیم که :

$$pH + pOH = 14.00$$

معادلهٔ بالا برای مارابطه بین غلظت $\left[H^+\right]$ و $\left[OH^-\right]$ را توضیح می‌نماید و شیوهٔ دیگر دریافت آن را نشان می‌دهد.



شکل (5 - 3) pH – متر

جدول (5 - 1) pHبعضی محلول‌های معمولی

نمونه	pH	نمونه	pH
عصارهٔ معده	1.0 -2.0	آب خالص	7.0
آب لیمو	2.4	خون	7.35-7.45
سرکه	3.0	اشک	7.4
آب انگور	3.2	شربت ملك مگنیزیم	10.6
آب نارنج	3.5	امونیا خانگی	11.5
ادرار	4.8 -7.5	آب درهوا با CO_2 تعامل نموده H_2CO_3 حاصل می‌شود .	
آب بارانی	5.5		
لعاب دهن	6.4-6.9		
شیر	6.5		

توضیح: افزایش در غلظت آیون‌هایدروجن (تنقیص pH) در نتیجهٔ تبدیل قسمتی از ایتایل الکول به استیتیک اسید است و مالیکول آکسیجن با ایتایل الکول تعامل را انجام می‌دهد.



تمرین عملی

نایتریک اسید در تولید وفلتر نمودن ادویه‌ها و مواد انفجاری به کار می‌رود؛ در صورتیکه غلظت آیون‌هایدروجن آن 0.76 مولر باشد، pH آنرا دریافت کنید.

مثال اول: pH باران جمع شده در مناطق شمال شرقی امریکا در یک مدت معین 4.82 بود، غلظت آیون‌هایدروجن این آب را دریافت کنید.

$$pH = -\log\left[H^+\right]$$

حل ونتیجه گیری:

$$4.82 = -\log\left[H^+\right]$$

بعد از گرفتن انتی لوگارتم هردو طرف معادله، حاصل می‌شود که :

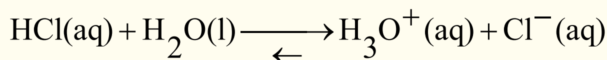
$$\left[H^+\right] = 10^{-4.82}M = 1.5\cdot10^{-5}M$$

توضیح: چون pH بین 4 الی 5 قرار دارد؛بنابر این $\left[H^+\right]$ بین $10^{-4} - 10^{-5}M$ قرار داشته وقابل قبول است.

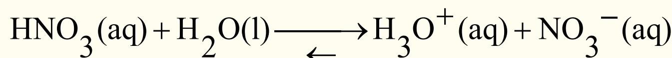
۵ – ۴ :قوت تیزاب‌ها وا لقلی ها

تیزاب‌های قوی در ضمن الکترولیت قوی بوده که برای مقاصد اقتصادی ازآنها نیز استفاده می‌شود و

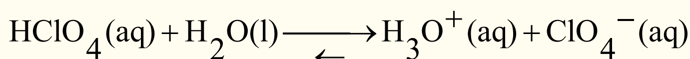
طوریکه در شکل (5 - 4) دیده می‌شود، به صورت مکمل در آب آیونایزیشن می گردند. بیشتر تیزاب‌های قوی نوع تیزاب‌های معدنی اند؛ به طور مثال : HCl ، HNO_3 ، $HClO_4$ و H_2SO_4 نوع تیزاب‌های معدنی قوی می‌باشند :



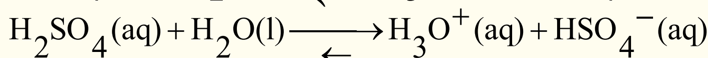
$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$



$$HNO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

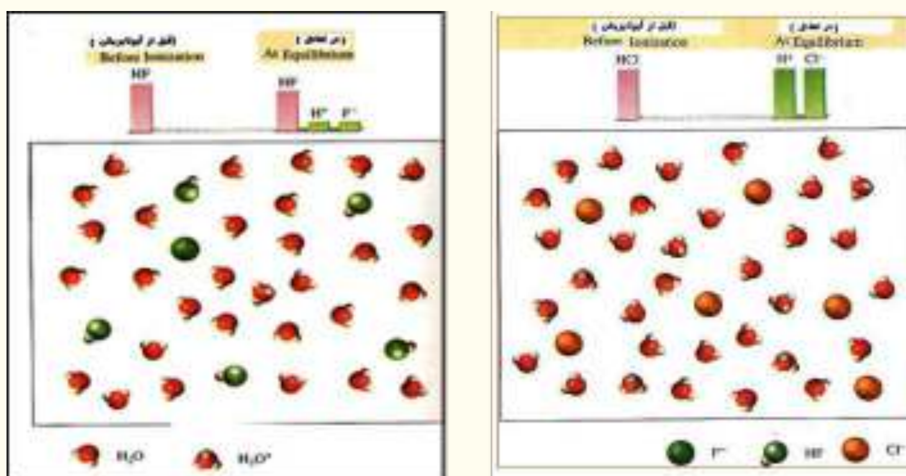


$$HClO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + ClO_4^-(aq)$$



$$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$$

به خاطر داشته باشید که H_2SO_4 تیزاب دای پروتیک یا دو اساسه است، تنها یک پروتون آن جدا گردیده که در بالا نشان داده شده است، پروتون دومی آن به مشکل آیونایزیشن می گردد. مالیکول همچو تیزاب‌ها در مرحلهٔ دوم به مشکل آیونایزیشن می گردد.



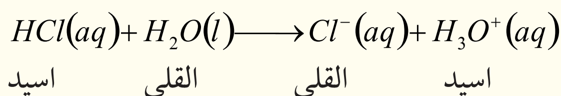
شکل (5 - 4) کمیت آیونایزیشن تیزاب‌های قوی؛ مانند: HCl (به طرف چپ) HF (طرف راست)تیزاب‌ها به طور کل آیونایزیشن نمی‌گردند.

از طریق مقایسهٔ تعاملات مختلف تیزاب‌ها وا لقلی ها، می‌توان جدول مقایسوی قوت تیزاب‌ها و القلی‌ها را قرار جدول(5 - 2) ترتیب داد:

جدول (5 - 2): مقایسهٔ نسبی قوت تیزاب‌ها والقلی‌ها

ازدیاد قوت القلی ↓ | ازدیاد قوت تیزابی ↑

القلی مزدوج	تیزاب	
ClO_4^- (perchlorate ion)	$HClO_4^-$ (perchloric acid)	تیزاب‌های قوی
I^- (iodid ion)	HI (hydroiodic acid)	
Br^- (bromid ion)	HBr (hydrobromic acid)	
Cl^- (chlorid ion)	HCl (hydrochloric acid)	
HSO_4^- (hydrogenSulphate ion)	H_2SO_4 (Sulphoric acid)	
NO_3^- (Nitrateion)	HNO_3 (Nitric acid)	
H_2O (water)	H_3O^+ (hydronium ion)	تیزاب‌های ضعیف
SO_4^{2-} (Sulphate ion)	HSO_4^- (hydrogenSulphateion)	
F^- (fluorid ion)	HF (hydrofluoric acid)	
NO_2^- (Nitrite ion)	HNO_2 Nitrous acid	
$HC-OO^-$ (farmateion)	$HC-OOH$ (farmicacid)	
CH_3-COO^- (acetate ion)	CH_3-COOH (aceticeacid)	
NH_3 (ammonia)	NH_4^+ (ammonium ion)	
CN^- cyanid ion	HCN (syanic acid)	

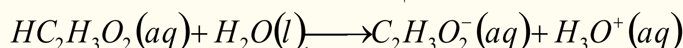

$$HCl(aq) + H_2O(l) \longrightarrow Cl^-(aq) + H_3O^+(aq)$$
اسید   القلی   القلی   اسید

از آنجایی که رجعی بودن تعامل نهایت کم است، وکتور حالت رجعی آن در معادله نشان داده نشده است، به عبارت دیگر، تعامل تاحدی به صورت کامل به سمت راست صورت می گیرد و گفته می‌شود که HCl یک تیزاب قوی است؛ با آن که تعامل تاحدی به طور کامل انجام می‌شود، حالت رجعی بودن را نیز در نظر بگیرید. در حالت رجعی، آیون Cl^- با گرفتن پروتون از تیزاب H_3O^+ به حیث القلی عمل می کند.

۵–۴ –۱: تیزاب قوی و ضعیف

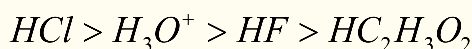
اصطلاحات قوی و ضعیف درمورد تیزاب‌ها و یا القلی‌ها صرف به صورت مقایسه‌یی به کار برده می‌شود. البته آیون H_3O^+ به صورت مقایسه‌یی یک اسید نسبتاً قوی است.

آیونایزیشن $(Ionization)$ تیزاب سرکه $(HC_2H_3O_2)$ را در آب به حیث نمونهٔ دیگری را در رابطه به این نوع موضوع مورد مطالعه قرار می‌دهیم:



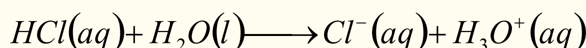
$$HC_2H_3O_2(aq)+H_2O(l) \rightleftharpoons C_2H_3O_2^-(aq)+H_3O^+(aq)$$

تجربه و آزمایش لابراتواری نشان می‌دهد که در یک محلول $0.1M$ $HC_2H_3O_2$ در حدود 1% مالیکول‌های آن آیونایز می‌شوند، این نتیجه می‌رساند که $HC_2H_3O_2$ در مقایسه با H_3O^+ یک تیزاب ضعیف تر است. هرگاه شما محلول HF را با عین غلظت $0.1M$ در نظر بگیرید، خواهید دید که در حدود 3% مالیکول‌های آن در محلول آبی مربوطه اش تفکیک $(dissociate)$ می‌شوند؛ پس در چنین صورتی گفته می‌شود که HF نظر به H_3O^+ یک تیزاب ضعیف تر و اما نظر به $HC_2H_3O_2$ یک تیزاب قوی‌تر است. سرانجام، شما چهار تیزاب یادشده را بر اساس قوت شان طور زیر درجه بندی نموده می‌توانید:



$$HCl > H_3O^+ > HF > HC_2H_3O_2$$

به همین ترتیب می‌توانید همان پروسهٔ مقایسهٔ القلی‌ها را نیز تطبیق کنید. در حقیقت القلی قوی نظربه القلی ضعیف پروتون را به آسانی بالای خود نصب می کند. قوت قلویت آب نظر به آیون Cl^- بیشتر است؛ به این معنی که آب پروتون را به بسیار سهولت نظر به Cl^- به خود می گیرد. در حقیقت، خاصیت جذب کمتر پروتون را دارا می‌باشد (هرگاه میل جذب و گرفتن بیشتر پروتون را دارا می‌بود، HCl نمی‌توانست به ساده گی پروتون خود را از دست بدهد)؛ بنابر همین دلیل، تعامل به صورت کامل به سمت راست صورت می گیرد و غلظت محصولات (Cl^- و H_3O^+) نظر به غلظت مواد تعامل کننده به مراتب بیشتر است:

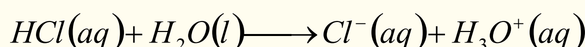


$$HCl(aq)+H_2O(l) \longrightarrow Cl^-(aq)+H_3O^+(aq)$$

۵ – ۴ – ۲ : القلی قوی و ضعیف

تجارب نشان می‌دهد که تعامل به طرف تشکیل القلی ضعیف به پیش می‌رود. در اثر مقایسهٔ تعاملات جوره‌های مختلف القلی آن‌ها را نیز مانند تیزاب‌ها بر اساس قوت شان درجه بندی کرده می‌توانیم. همان طوریکه تیزا ب‌ها به آسانی یک پروتون خود را از دست می‌دهد؛ به همین ترتیب یک القلی مزدوج آن نمی‌تواند پروتون را به خوبی اخذ نماید، به این اساس گفته می‌توانیم که تیزاب‌های قوی دارای القلی‌های مزدوج ضعیف و القلی‌های قوی دارای اسیدهای مزدوج ضعیف می‌باشند.

شما با استفاده از جدول (5 - 2) سمت تعامل یک اسید و القلی را پیشگویی کرده می‌توانید. سمت تعامل بیشتر از طرف یک تیزاب قوی و القلی قوی به طرف تیزاب ضعیف و القلی ضعیف استقرار می‌یابد. با نوشته و توجه دوباره تعامل قبلی این بیان به اثبات می‌رسد:



$$HCl(aq)+H_2O(l)\longrightarrow Cl^-(aq)+H_3O^+(aq)$$

تیزاب قوی + القلی ضعیف ⟵ القلی ضعیف + تیزاب ضعیف

مثال: تعامل تیزاب و القلی زیر را در نظر بگیرید:



$$SO_4^{2-}(aq)+HCN(aq)\rightleftharpoons HSO_4^-(aq)+CN^-(aq)$$

اظهار نظر نمایید که تعامل به کدام سمت بیشتر صورت می گیرد؟

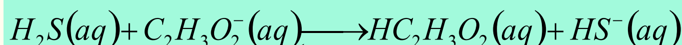
حل: هرگاه شما با توجه به جدول (5 - 2)، قوت دو تیزاب HCN و HSO_4^- را با هم مقایسه کنید، درک خواهید کرد که HCN نظر به HSO_4^- تیزاب ضعیف‌تر و همچنان القلی HSO_4^- نظر به Cl^- یک القلی ضعیف‌تر است از این‌رو، تعامل به صورت نارمل از سمت راست به طرف چپ جریان می‌یابد.



$$SO_4^{2-}(aq)+HCN(aq)\longleftarrow HSO_4^-(aq)+CN^-(aq)$$

القلی قویتر　اسید قویتر　تیزاب ضعیفتر　القلی　ضعیف تر

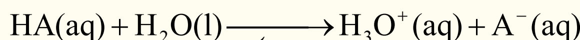
تمرین: سمت تعامل زیر را بر اساس مقایسهٔ قوت نسبی تیزاب‌ها و القلی‌های شامل در آن تعیین نمایید (با استفاده از جدول (5 - 2):



$$H_2S(aq)+C_2H_3O_2^-(aq)\rightleftharpoons HC_2H_3O_2(aq)+HS^-(aq)$$

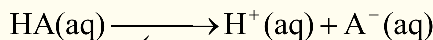
۵ – ۵: تفکیک تیزاب های ضعیف

طوریکه دیدیم، بیشتر تیزاب‌ها ضعیف اند، تیزاب ضعیف مونوپروتیک HA را که در محلول آبی آیونایزیشن می گردد، مطالعه می‌نمایم :



$$HA(aq)+H_2O(l)\rightleftharpoons H_3O^+(aq)+A^-(aq)$$

به شکل ساده تر :



$$HA(aq)\rightleftharpoons H^+(aq)+A^-(aq)$$

ثابت تعادل آیونایزیشن تیزاب‌ها که به K_a نشان داده می‌شود، در تعامل آیونایزیشن بالا، قرار زیر است :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{یا} \quad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

با زیاد شدن حرارت خاصیت تیزابی HA توسط کمیت مقداری بزرگ مشخص می گردد، در این صورت غلظت$[H^+]$زیاد شده وعملیهٔ آیونایزیشن آن به خوبی صورت می گیرد. تیزاب‌های ضعیف به صورت مکمل آیونایزیشن نمی گردند. جدول (5 - 3) ثابت آیونایزیشن **(Ka)** تیزاب‌ها را به شکل ترتیبی نشان می‌دهد. به خاطر داشته باشید که ثابت تعادل، فکتور اساسی محلول‌های آبی تیزاب‌ها می‌باشد.

جدول (5 - 3) ثابت آیونایزیشن بعضی اسیدهای ضعیف والقلی‌های مزدوج آن‌ها در $25^{\circ}C$

نام تیزاب	فورمول مالیکولی	ساختمان	Ka	القلی مزدوج	K_b
هایدروفلوریک اسید	**HF**	$H-F$	$7.1 \cdot 10^{-4}$	F^-	$1.4 \cdot 10^{-11}$
نایترس اسید	HNO_2	$H-O-N=O$	$4.5 \cdot 10^{-4}$	NO_2^-	$2.2 \cdot 10^{-11}$
استایل سالیسلیک اسید (اسپرین)	$C_9H_8O_4$	$C_6H_4(-C(=O)-O-H)(-O-C(=O)-CH_3)$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$C_8H_5O_5^-$	$3.3 \cdot 10^{-11}$
فارمیک اسید	$HCOOH$	$H-C(=O)-O-H$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$HCOO^-$	$5.9 \cdot 10^{-11}$
اسکاربیک اسید	$C_6H_8O_6$	H-O-C=C-O-H, H-C, C=O, O, CHOH, CH_2OH	$8.0 \cdot 10^{-5}$	$C_6H_7O_6^-$	$1.3 \cdot 10^{-10}$
بنزوییک اسید	C_6H_5COOH	$C_6H_5-C(=O)-O-H$	$6.5 \cdot 10^{-5}$	$C_6H_5COO^-$	$C_6H_8O_6$
استیک اسید	CH_3-COOH	$CH_3-C(=O)-O-H$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	CH_3-COO^-	$5.6 \cdot 10^{-10}$
هایدروسیانیک اسید	HCN	$H-C\equiv N$	$4.9 \cdot 10^{-10}$	CN^-	$2.0 \cdot 10^{-5}$
فینول	C_6H_5OH	C_6H_5-O-H	$1.3 \cdot 10^{-10}$	$C_6H_5O^-$	$7.7 \cdot 10^{-5}$

تیزاب‌های درج شدهٔ جدول (5 - 3) نوع تیزاب‌های ضعیف بوده؛ اما تغییرات زیاد خواص تیزابی بین گروپ‌های تیــزابی دیده می‌شود؛به طور مثال: HFK_a ($7.1 \cdot 10^{-4}$) تقریباً یک و نیم میلیون مراتبه نسبت به K_a مرکب HCN ($4.9 \cdot 10^{-10}$) زیاد است، K_a را می‌توانیم از غلظت ویا pH تیزاب محاسبه نمایم. K_a و غلظت اصلی تیزاب‌هارا می‌توانیم برای محاسبهٔ غلظت تعادلی تمام اجزای محلول‌های تیزابی و pH محلول‌ها به کار ببریم.

در محاسبهٔ غلظت می‌توان به نکته‌های زیر توجه کرد:

1 – غلظت اولی، غلظت ابتدایی تعادلی تمامی اجزا را در دوره توضیح می‌نماید و X ارقام سادهٔ مجهول است که تغییرات غلظت را نشان می‌دهد.

2 – به اساس تحریر ثابت آیونایزیشن در شرایط تعادلی با در نظر داشت مقدار K_a می‌توانیم قیمت X را به دست آوریم.

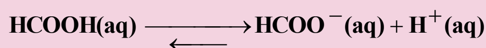
3 - برای به دست آوردن قیمت X تعادل غلظت برای تمام اجزا و pH محلول محاسبه می‌گردد. درجهٔ حرارت برای محاسبه‌های متذکره در نظر گرفته شود.

مثال اول

غلظت ذرات آیونایز نه شدهٔ فارمیک اسید را در محلول 0.1 مولر آن محاسبه نمایید.

حل:

مرحلهٔ اول: چون فارمیک اسید مونو پروتیک اسید است؛ یک مالیکول $HCOOH$ آیونایز شده، یک آیون H^+ و یک آیون $HCOO^-$ را تولید می‌کند وX را به حیث غلظت تعادلی H^+ و $HCOO^-$ به مول فی لیتر قبول نموده؛ پس غلظت تعادلی $HCOOH$ باید مساوی به $0.1M - X$ باشد؛ دراین صورت تغییرات غلظت را می‌توانیم چنین خلاصه نمایم :



$$HCOOH(aq) \rightleftharpoons HCOO^-(aq) + H^+(aq)$$

	HCOOH	$HCOO^-$	H^+
اولی M	0.1	0.00	0.00
بعد از تغییر M	−X	+X	+X
تعادل M:	0.100 − X	+X	+X

مرحلهٔ دوم: قرار جدول (5 - 3):

$$Ka = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = 1.7 \cdot 10^{-4}$$

$$Ka = \frac{X \cdot X}{0.100 - X} = 1.7 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{X^2}{0.100 - X} = 1.7 \cdot 10^{-4}$$

$$X^2 = 0.1 \cdot 1.7 \cdot 10^{-4} - 1.7 \cdot 10^{-4} X$$

$$X^2 = 1.7 \cdot 10^{-5} - 1.7 \cdot 10^{-4} X$$

معادلهٔ گذشته را می‌توان چنین نوشت:

$$X^2 + 1.7 \cdot 10^{-4} \cdot X - 1.7 \cdot 10^{-5} = 0$$

معادلهٔ اخیر شکل معادلهٔ درجه دوم یک مجهوله را داراست:

$$aX^2 + bX + c = 0$$

معمولا" برای حل همچو پرسش‌ها راه‌های ساده را جستجو می‌نمایم.

فارمیک اسید($HCOOH$) تیزاب ضعیف بوده، اندازهٔ آیونایزیشن آن کوچک است؛ بنابرآن قیمت X کوچک‌تر از 0.1 می‌باشد.به صورت عموم اگر مقدار ارائه شدهٔ X نسبت به غلظت حقیقی تیـــزاب (0.1 مول) مساوی به 5% ویا کمتر از آن باشد، فیصدی غلظت حقیقی را $0.100 - X \approx 0.100$ قبول کرده می‌توانیم، در این صورت X در مخرج کسر معادلهٔ بالا یک کمیت ثابت است.

اگر قیمت X نسبت به غلظت اصلی زیاد تر از 5% باشد، دراین صورت مقدار آن به اساس حل معادلات درجه دو یک مجهوله در یافت شده می‌تواند؛ اما اگر در حالت شک وتردید قرار داشته باشیم، ما قیمت X را به میتود احتمالات در یافت نموده وسپس می‌توانیم قیمت در یافت شده معادله ارائه شده را امتحان کنیم؛ طوری که:

$0.100 - X \approx 0.100$ بوده وسپس:

$$\frac{X^2}{0.100 - X} 1.7 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{X^2}{0.100} = 1.7 \cdot 10^{-4}$$

$$X^2 = 1.7 \cdot 10^{-5}$$

بعد ازگرفتن جذر مربع معادلهٔ بالا حاصل می‌شود که:

$$X = 4.1 \cdot 10^{-3} M$$

$$[H^+] = 4.1 \cdot 10^{-3} M$$

HCOOH

$$HNO_2(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + NO_2^-(aq)$$

اولی (M)	0.052	0.00	0.00
بعد از تغییر (M)	– X	– X	– X
تعادل (M)	0.052– X	X	X

$[HCOO^-] = 4.1 \cdot 10^{-3} M$

$[HCOOH] = (0.100 - 0.0041)M = 0.096M$

برای امتحان معادله بالا قرار زیر عمل می‌نمایم:

$$\frac{0.0041M}{0.100M} \cdot 100 = 4.1\%$$

قرار معادلهٔ یادشدهٔ بالا دریافت گردید که مقدار X کمتر از 5% است ونسبت به غلظت حقیقی کمتر می‌باشد؛ بنابرآن معادله درست است.

مثال دوم: pH محلول 0.052 مولر نایترس اسید HNO_2 را دریافت کنید.

حل ونتیجه گیری :

مرحلهٔ اول: از جدول بالا می‌دانیم که HNO_2 یک تیزاب ضعیف است. کمیت X غلظت آیون‌های $[H^+]$ و $[NO_2^-]$ به مول فی لیتر است. به صورت خلاصه نوشته کرده می‌توانیم که :

مرحلهٔ دوم : از جدول (5 - 3)

$$Ka = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = 4.5 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{X^2}{(0.052 - X)} = 4.5 \cdot 10^{-4}$$



بعد از نوشتن معادلهٔ $0.052 - X \approx 0.052$ داریم که:

$$Ka = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = 4.5 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{X^2}{(0.052 - X)} = \frac{X^2}{0.052} = 4.5 \cdot 10^{-4}$$

$$X^2 = 2.3 \cdot 10^{-5}$$

بعد از گرفتن جذر حاصل می‌شود که:

$$X = 4.8 \cdot 10^{-3} M$$

امتحان معادله قرار زیر است:

$$\frac{0.0048M}{0.052M}\cdot 100 = 9.2\%$$

معادلهٔ اخیر بالا نشان می‌دهد که قیمت X ،5% بوده و بیشتر ازغلظت حقیقی است؛ بنابراین معادلهٔ ما درست نیست، دراین صورت برای به دست آوردن پاسخ درست، دو شیوه موجود است:

1 - به اساس معادلهٔدرجه دوم یک مجهولهٔ در یافت شدهٔ بالا، می‌توانیم معادلهٔ زیر را به دست آوریم:

$$X^2 + 4.5\cdot 10^{-4} X - 2.3\cdot 10^{-5} = 0$$

با استفاده از فورمول حل معادلهٔ درجه دوم یک مجهوله می‌توانیم قیمت X را به دست آوریم:

$$X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$X = \frac{-4.5\cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(4.5\cdot 10^{-4})^2 _ 4(1)(-2.3\cdot 10^{-5})}}{2(1)}$$

$$X = 4.6\cdot 10^{-3} M \approx 5\cdot 10^{-3}$$

محلول دوم در عمل غیر ممکن است؛ زیرا غلظت آیون‌های تولید شده در آن مانند نتیجهٔ آیونایزیشن منفی بوده نمی‌تواند؛ بنابراین جذر به دست آمده قیمت مثبت داشته که عبارت است از:

$$X = 4.6\cdot 10^{-3} M$$

2– روش معادلهٔ متوالی: دراین روش اولا" قیمتX را به اساس روش قبلی در یافت می‌داریم:

$$0.052 - X \approx 0.052$$

دراین صورت می‌توان از معادلهٔ $X(4.8\cdot 10^{-3} M)$ برای بدست آوردن مقدار زیاد غلظت HNO_2 استفاده کرد:

$$[HNO_2] = 0.052M - 4.8\cdot 10^{-3} M = 0.047M \; (4.8\cdot 10^{-3} M)$$

با معاملهٔ قیمت $[HNO_2]$ در معادله، K_a به دست می‌آوریم که:

$$\frac{X2}{0.047} = 4.5\cdot 0^{-4}$$

$$X^2 = 2.1\cdot 10^{-5}$$

$$X = 4.6\cdot 10^{-3} M$$

با معاملهٔ قیمت $X = 4.6\cdot 10^{-3} M$ ما می‌توانیم دوباره قیمت $[HNO_2]$ را محاسبه نمایم و مقدار X را حاصل نمایم، دراین صورت بازهم پاسخ $X = 4.6\cdot 10^{-3} M$ می‌باشد؛بنابر آن از روش متوالی استفاده

باید گردد تا نتیجهٔ نهایی قیمت X به دست آید که با مراحل پیش فرق نداشته باشد.(در بیشتر موارد ضرورت به روشی است که نتایج و پاسخ درست به دست آید.)

مرحلهٔ سوم : حالت تعادل

$$\left[H^+\right] = 4.6\cdot10^{-3}M$$

$$pH = -\log 4.6\cdot10^{-3}M$$

$$pH = 2.34$$

توضیح: به یاد داشته باشید که $[H^+]$ درمالیکول آب ملحق بوده و به شکل H_3O^+؛ مگر درمحلول رقیق حذف کردن آن درست است؛ زیرا نوشتن آن به شکل ساده H^+ خوب و آسان است.

مشق وتمرین

غلظت آیون $[H^+]$، $[A^-]$ و مالیکول‌های آیون ناشدهٔ $[HA]$ محلول 0.2 مولرهٔ را محاسبه نمایید، درصورتیکه $Ka = 2.7\cdot10^{-4}$ باشد.

فیصدی آیونایزیشن

مادیدیم که بزرگی K_a خاصیت وقوت تیزاب‌ها را نشان می‌دهد. بزرگی دیگر نشان دهندهٔ قوت تیزاب‌ها عبارت از فیصدی آیونایزیشن و تفکیک می‌باشد:

$$\text{فیصدی آیونایزیشن} = \frac{\text{غلظت تیزاب آیونایزیشن شده در حال تعادل}}{\text{غلظت اولی تیزاب}} 100$$

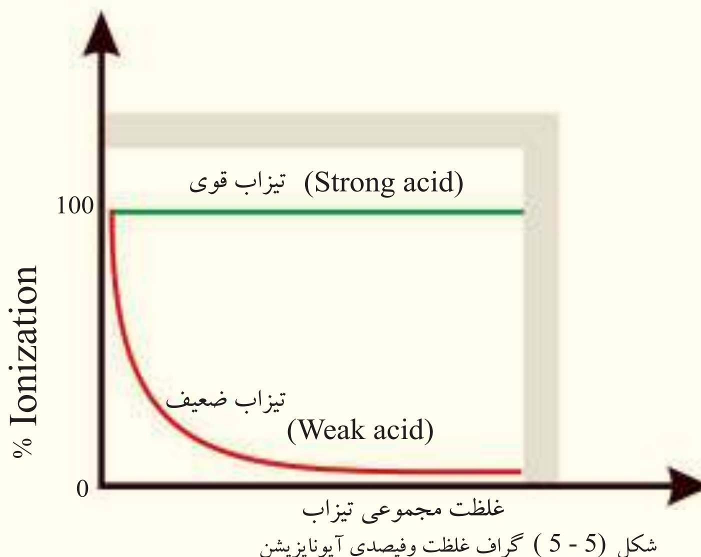
تیزاب‌های قوی دارای فیصدی آیونایزیشن بزرگ می‌باشند. برای تیزاب‌های مونوپروتیک (یک اساسه) مانند HA غلظت تیزاب قابل آیونایزیشن شده مساوی به غلظت آیون $[H^+]$ ویا $[A^-]$ در حال تعادل است؛ بنابر این می‌توانیم بنویسیم:

$$\text{فیصدی آیونایزیشن} = \frac{[H^+]}{[HA]_0}\cdot 100$$

دراین معادله $[H^+]$ غلظت آیون‌هایدروجن درحال تعادل بوده و $[HA]_0$ غلظت عمومی تیزاب را افاده می‌کند. به خاطر داشته باشید که حل سؤال‌ها در این جا مانند حل مثال‌های بالا است؛ بنابراین فیصدی آیونایزیشن محلول 0.1 مولر فارمیک اسید مساوی به 4.1% است.

اندازهٔ آیونایزیشن یک تیزاب ضعیف مربوط به غلظت اولی اسید است. رقیق ساختن زیاد محلول تیزابی، تنقیص فیصدی آیونایزیشن آن را نشان می‌دهد.

در صورتیکه تیزاب رقیق باشد، مقدار ذرات (مالیکولها، ذرات آیونایزیشن ناشده ومجموع آیون‌های تیزاب) در فی واحد حجم کم می‌شود. طـبق معلومات قانون لی شتلی (Le Chatelier’s)

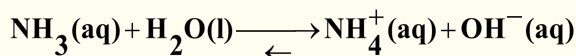


شکل (5 - 5) گراف غلظت وفیصدی آیونایزیشن

(شکل 5 - 5) برای خنثی نمودن این قوه(در محلول رقیق) برای تعادل بی ثبات از تیزاب آیونایز نشده تا تولید $[H^+]$ والقلی مزدوج و تا تولید ذرات زیاد (آیونها) استفاده می گردد.

۵ – ۶ : ثابت‌های تفکیک و آیونایزیشن القلی‌ها

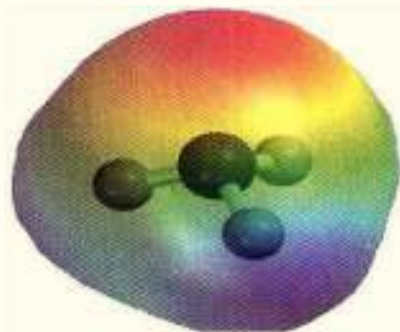
عمل القلی‌های ضعیف؛ مانند: تیزاب‌های ضعیف است، زمانی که امونیا در آب حل می گردد، تعادل زیر را می‌پذیرد:


$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

تشکیل آیون‌های OH^- در این تعامل آیونایزیشن القلی را نشان می‌دهد که به حرارت $25^\circ C$ غلظت $[OH^-] > [H^+]$ است. در مقایسه به تمامی غلظت آب، مقدارکم آن تفکیک شده؛پس می توانیم غلظت آب را ثابت قبول نمایم؛ بنابراین معادلهٔ ثابت تعامل را می توانیم چنین بنویسیم:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

درمعادلهٔ بالا K_b ثابت آیونایزیشن القلی بوده وثابت آیونایزیشن بعضی القلی‌های ضعیف درجدول زیر درج است. قابل یادآوری است که قلویت تمام این مرکبات مربوط به جوره الکترون‌های آزاد است که در اتوم نایتروجن آنهاموجود است. در حل مسایل القلی‌های ضعیف همان عملی انجام می‌گردد که درحل مسایل تیزاب‌های ضعیف انجام گردیده است، با این تفاوت که در تیزاب‌ها غلظت $[H^+]$ محاسبه شده؛ اما در القلی‌ها نخست غلظت $[OH^-]$ محاسبه می گردد.


شکل (5 - 6) مودل مالیکول امونیا

جدول (5 - 4) ثابت آیونایزیشن بعضی القلی‌های ضعیف و

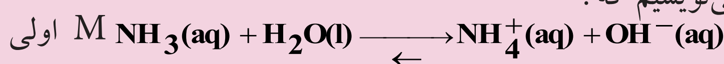
تیزاب‌های مزدوج آن‌ها در $25^{\circ}C$

نام القلی	فورمول	ساختمان	Kb	تیزاب مزدوج	Ka
ایتایل امین	$C_2H_5NH_2$	$CH_3-CH_2-\ddot{N}H-H$	$5.6\cdot10^{-4}$	$C_2H_5\overset{+}{N}H_3$	$1.8\cdot10^{-11}$
میتایل امین	CH_3NH_2	$CH_3-\ddot{N}H-H$	$4.4\cdot10^{-4}$	$CH_3\overset{+}{N}H_3$	$2.3\cdot10^{-11}$
کافین	$C_8H_{10}N_4O_2$	H₃C, O, N, C, CH₃, C–H, N, CH₃	$4.1\cdot10^{-4}$	$C_8H_{11}\overset{+}{N}_4O_2$	$2.4\cdot10^{-11}$
امونیا	NH_3	$H-\ddot{N}H-H$	$1.8\cdot10^{-5}$	$\overset{+}{N}H_4$	$5.6\cdot10^{-10}$
پایریدین	C_5H_5N	$\ddot{N}$	$1.7\cdot10^{-9}$	$C_5H_5\overset{+}{N}H$	$5.9\cdot10^{-6}$
انیلین	$C_6H_5NH_2$	$\ddot{N}$—H, H	$3.8\cdot10^{-10}$	$C_6H_5\overset{+}{N}H_3$	$2.6\cdot10^{-5}$
یوریا	N_2H_4CO	$H-\ddot{N}H-C(=O)-\ddot{N}H-H$	$1.5\cdot10^{-14}$	$NH_2CO\overset{+}{N}H_3$	0.67

مثال: غلظت OH را در محلول $0.400M$ محلول امونیا محاسبه نمایید.

حل : عملیه‌یی را که در تیزاب‌های ضعیف انجام داده ایم، می‌توانیم در این مورد نیز انجام دهیم:

مرحلهٔ اول : X را به حیث غلظت به واحد مول فی لیتر آیون‌های $[NH_4]^+$ و $[OH^-]$ در حال تعادل قبول نموده و می‌نویسیم که :



$$M \text{ اولی} \quad NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

	NH_3		NH_4^+	OH^-
M بعد از تغییر	0.400		0.000	0.000
	$-X$		$+X$	$+X$
M تعادل	$(0.400-X)$		$+X$	$+X$

مرحلهٔ دوم : با استفاده از جدول (5 - 4) ثابت آیونایزیشن القلی را قرار زیر تحریر می‌داریم:

$$Kb = \frac{[NH_4^+][OH]}{[NH_3]} = 1.8 \quad 10^{5}$$

$$\frac{X^2}{0.4 - X} = 1.8 \cdot 10^{5}$$

با در نظر داشت معادلهٔ $0.400 - X \approx 0.400$ نوشته کرده‌می‌توانیم که:

$$\frac{X^2}{0.4 - X} \approx \frac{X^2}{0.400} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

$$X^2 = -7.2 \cdot 10^{-6}$$

$$X = 2.7 \cdot 10^{-3}$$

مرحلهٔ سوم : در حال تعادل $[OH^-] = 2.7 \cdot 10^{3}$ است؛ پس نوشته کرده می‌توانیم که:

$$pOH = \log(2.7 \quad 10^{3})$$

$$pOH = 2.57$$

$$pH = 14 \quad pOH = 14 - 2.57$$

$$pH = 11.43$$

به خاطر داشته باشید که غلظت OH^- از آب حذف گردیده است؛ طوریکه غلظت H^+ از آن حذف شده است.

تمرین

pH محلول 0.26 مولر میتایل امین را محاسبه نمایید و از جدول (5–4) استفاده کنید.



خلاصهٔ فصل پنجم

• به اساس نظریهٔ ارهینیوس تیزاب‌ها مرکباتی اند که در محیط آبی آیون‌هایدروجن و القلی‌ها مرکباتی اند که در محیط آبی آیون‌هایدروکساید را تولید نماید.

• به اساس نظریهٔ برونستید تیزاب‌ها مرکبات پروتون دهندهٔ (H^+) و القلی‌ها مرکبات گیرندهٔ پروتون می‌باشند.

• به اساس نظریهٔ لیویس تیزاب‌ها مرکباتی اند که جوره الکترون‌ها را اخذ می‌نمایند؛ یعنی الکترون اکسیپتور باشند و القلی‌ها مرکباتی اند که یک جوره الکترون آزاد داشته و به مادهٔ دیگر آن را داده بتوانند.

• باقی ماندهٔ تیزاب را القلی مزدوج همان تیزاب و باقی ماندهٔ القلی را به نام تیزاب مزدوج همان القلی یاد می کنند.

• اگر تیزاب یا القلی به طور مکمل به آیون‌ها پارچه گردد، قوی و اگر به طور مکمل به آیون‌ها پارچه نگردد، ضعیف نامیده می‌شوند.

• آیون‌هایدروجن (H^+) را در محیط آبی به شکل هایدرونیم آیون (H_3O^+) می‌نویسند.

• ثابت حاصل ضرب غلظت آیونی آب مقطر یا آب خالص $kw = [H^+]\ [OH\ ] = 1.0\cdot10^{\ 14}$ می‌باشد.

• pH عبارت از منفی لوگاریتم غلظت آیون‌های هایدروجن یا $pH = \ \log[H^+]$ می‌باشد

یا این طور: $pH = \ \log[H_3O^+]$

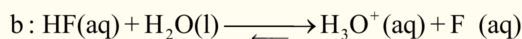
• اگر $pH = 7$ باشد، محیط خنثی اگر $pH < 7$ باشد، محیط تیزابی و اگر $pH > 7$ باشد محیط القلی است.

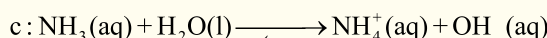
• K_a ثابت انفکاک تیزاب، K_b ثابت انفکاک القلی و K_c ثابت تعادل می‌باشد، یا K_a ثابت تعادل انفکاک تیزاب و K_b ثابت تعادل انفکاک القلی است.

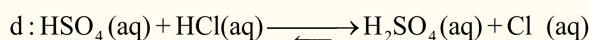
سؤال‌های فصل پنجم

1 - جوره‌های مزدوج تیزاب–القلی را در تعاملات زیر دریابید:

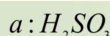

$a: CO_3^{2}\ (aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3\ (aq) + OH\ \ (aq)$


$b: HF(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + F\ \ (aq)$


$c: NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH\ \ (aq)$


$d: HSO_4\ (aq) + HCl(aq) \rightleftharpoons H_2SO_4(aq) + Cl\ \ (aq)$

2 - القلی مزدوج تیزاب‌های زیر را بر اساس نظریهٔ بورنستید–لوری مشخص سازید :

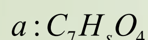

$a: H_2SO_3$

$b: HC_2H_3O_2$

$c: H_2AsO_4$

$d: NH_4^+$

3 - مزدوج القلی‌های زیر برونستید–لوری را نشانی کنید:

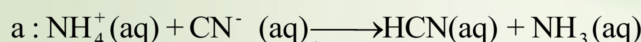

$a: C_7H_sO_4$

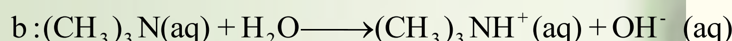
$b: BrO_2$

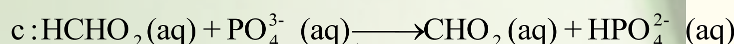
$C: NH_3$

$D: H_2AsO_4^-$

4 - تیزاب‌ها وا لقلی‌های برونستید–لوری را در سمت چپ و همچنان تیزاب‌های مزدوج و القلی‌های مزدوج را در سمت راست هر یکی معادلات داده شدهٔ پایین تعیین کنید:


$a: NH_4^+(aq) + CN^-\ (aq) \rightleftharpoons HCN(aq) + NH_3(aq)$


$b: (CH_3)_3N(aq) + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+(aq) + OH^-\ (aq)$


$c: HCHO_2(aq) + PO_4^{3-}\ (aq) \rightleftharpoons CHO_2(aq) + HPO_4^{2-}\ (aq)$

5 - توضیح نمایید که چرا آب خالص هدایت برقی ضعیف دارد؟

شما با اصطلاح محلول تیزابی آشنا هستید. تیزابیت یک محلول آبی چه معنی دارد؟

6 - قلوی بودن یک محلول القلی چه معنی دارد؟

7 - $[H^+]$ را در هر یکی از محلول‌های زیر محاسبه نموده و بگویید که کدام یکی از این سه محلول تیزابی، القلی و یا خنثی است.

$a:[OH]=0.00005M$ $b:[OH]=3.2\square 10^{9}M$ $c:[OH]=100$

100 مرتبه نسبت به $[H^+]$ زیاد است.

8 – هرگاه $[H^+]$ در محلول A نظر به محلول B به اندازهٔ 200 مرتبه بیشتر باشد. pH این دو محلول چه قدر از هم تفاوت دارند؟

9 – جدول زیر رانخست تکمیل نمایید و سپس بگویید که آیا محلول‌های مربوطه تیزابی اند و یا قلوی می‌باشند ؟

$[H^+]$	$[OH\ ]$	pH	pOH	تیزابی است یا قلوی؟
7.5×10^{10}				
	$3.6\times10^{10}M$			
		8.25		
			5.70	

10 – غلظت مولار آیون OH^- را در محلول 0.075M $C_2H_5NH_2$ محاسبه کنید. سپس pH محلول را نیز دریابید ($K_b=6.4\square 10^{-4}$).

11 – تعاملات کیمیاوی و همچنان معادلات تعامل القلی‌های زیر را با آب بنویسید:

a) پروپایل امین؛ ($C_3H_7NH_2$)

b) آیون مونوهایدروجن فاسفیت (HPO_4^{2-})،

c) آیون بنزوییت، $C_6H_5CO_2^-$.

12 – a) تیزاب قوی چه نوع یک تیزاب است؟

b) $[H^+]$ در محلول آبی مرکب 0.500M، HCl چند است؟

13 – pH محلولی را محاسبه کنید که از حل کردن 2.00gLi_2O در 0.6L محلول حاصل شده است.

14 – ثابت تفکیک بنزوییک اسید ($HC_7H_5O_2$) مساویست به $6.3\cdot10^{-5}$ است هرگاه غلظت اولیهٔ تیزاب متذکره 0.05M باشد، غلظت های H_3O^+ , $HC_7H_5O_2\square C_7^-H_5O_2$ را در حالت تعادل محاسبه کنید.

15 – القلی‌های برونستید–لوری چه نوع ساختمان الکترونی را باید دارا باشند؟

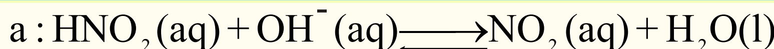
16 – معادلهٔ کیمیاوی و رابطهٔ K_b آیونایزیشن محلول آبی القلی‌های زیر را بنویسید:

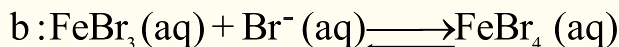
a) دای متایل امین $((CH_3)_2NH)$؛

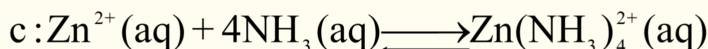
b) آیون کاربونات (CO_3^{2-})؛

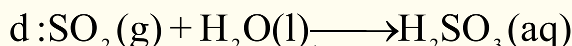
c) آیون فارمیت (CHO_2^-).

17 – تیزاب و القلی لیویس را در تعاملات زیر مشخص سازید:

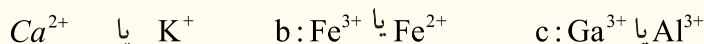

$a: HNO_2(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons NO_2(aq) + H_2O(l)$


$b: FeBr_3(aq) + Br^-(aq) \rightleftharpoons FeBr_4(aq)$


$c: Zn^{2+}(aq) + 4NH_3(aq) \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+}(aq)$


$d: SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(aq)$

18 - پیشگویی نمایید که کدام یکی از اجزای جوره‌های زیر محلول‌های آبی تیزابی را بیشتر تولید می کنند؟

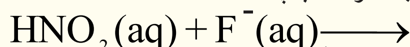

Ca^{2+} یا K^+ $b: Fe^{3+}$ یا Fe^{2+} $c: Ga^{3+}$ یا Al^{3+}

علت و سبب آن را تشریح کنید.

19 - تعداد آیون‌های $H^+(aq)$ را در $1.0mL$ آب خالص $25^\circ C$ محاسبه نمایید.

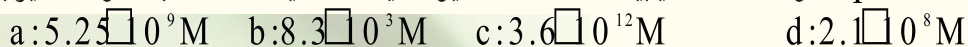
20. SO_2 به حجم $3.9L$ در $1.0L$ آب به درجهٔ حرارت $25^\circ C$ حل می گردد، از تعامل SO_2 با H_2O مرکب H_2SO_3 تولید می‌شود، pH محلول حاصل شده چقدر خواهد بود؟.

21 - معادلهٔ داده شدهٔ زیر را نخست تکمیل نمایید و سپس با در نظر داشت قدرت تیزابیت بگوید که سمت اجرای تعامل بیشتر به طرف راست خواهد بود و یا به طرف چپ.


$HNO_2(aq) + F^-(aq) \rightleftharpoons$

22 - pH یک پیاله قهوه (در $25^\circ C$) به اندازهٔ $5{,}12$ سنجش شده است. غلظت آیون‌هایدروجن چه قدر خواهد بود؟

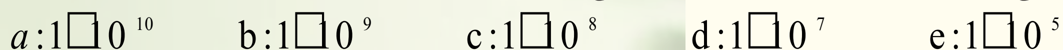
23 - pH محلول‌های را دریابید که غلظت آیون‌هایدروکساید در آن‌ها به صورت زیر باشد:


$a: 5.25\times10^{9}M$ $b: 8.3\times10^{3}M$ $c: 3.6\times10^{12}M$ $d: 2.1\times10^{8}M$

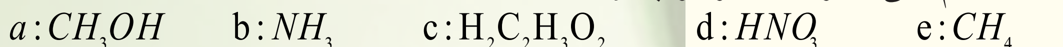
24 - pH و فیصدی تفکیک محلول $0{,}5M\,HCN(aq)$ را در $25^\circ C$ دریابید. K_a تیزاب مذکور را از جدول (5 - 3) بگیرید.

25 - محلولی از اختلاط $200mL$ محلول $0{,}2M\,HC_2H_3O_2(aq)$ □ $100mL$ محلول $0{,}1M\,NaOH(aq)$ تهیه شده است. pH محلول تهیه شدهٔ آخری را محاسبه کنید.

26 - ثابت تفکیک یک تیزاب ضعیف (K_a) که دارای غلظت $0.1M$ □ $pH = 5$ است به کدام یکی از قیمت‌های داده شدهٔ زیر مطابقت می کند؟


$a: 1\times10^{10}$ $b: 1\times10^{9}$ $c: 1\times10^{8}$ $d: 1\times10^{7}$ $e: 1\times10^{5}$

27 - کدام یکی از مرکبات زیر تیزاب قوی اند ؟


$a: CH_3OH$ $b: NH_3$ $c: H_2C_2H_3O_2$ $d: HNO_3$ $e: CH_4$

28 - کدام یکی از محلول‌های آبی مرکبات داده شدهٔ زیر کاغذ لتمس آبی را به رنگ سرخ تبدیل می کنند؟


$a: NH_3$ $b: NaOH$ $c: H_2S$ $d: C_2H_5OH$ $e: Al(OH)_3$

تعاملات تیزاب‌ها و القلی‌ها



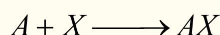
در فصل پنجم راجع به تیزاب‌ها والقلی‌ها معلومات حاصل نمودید و دانستید که تیزاب‌ها دارای کدام خواص اند وهم القلی‌ها کدام خواص اساسی را دارا می‌باشند؟ کدام مواد را می‌توان تیزاب وکدام مواد را می‌توان القلی نامید؟ درمورد تیزاب‌ها والقلی‌ها نظریات علما را مطالعه نموده وبه اساس آن تیزاب‌ها والقلی‌ها را شناختید.دراین فصل باید بدانید که تعاملات چیست؟ آیا تیزاب‌ها با القلی‌ها تعامل می‌نماید ویاخیر؟ چگونه نمک تشکیل می گردد؟ عملیه تیتریشن چیست؟ چطور می‌توان غلظت تیزاب ویا القلی را که نامعلوم باشد به واسطهٔ عملیهٔ تیتریشن توسط یک دیگر معلوم نمود؟

با مطالعهٔ این فصل به این پرسش‌ها پاسخ لازم و درست ارائه خواهید نمود و راجع به فعل وانفعال تیزاب‌ها والقلی‌ها معلومات حاصل خواهید کرد.

۶–۱: تعاملات تیزاب‌ها والقلی‌ها

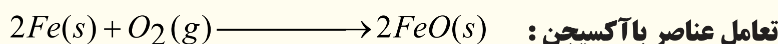
تعاملات زیادی در ارگانیزم زنده، صنعت، ولابراتوارهای کیمیاوی صورت می گیرد که می‌توان آن‌ها را به اساس مشاهدات تحلیل و دسته بندی نمود، دراین جا خلاصهٔ آن توضیح می گردد:

۶–۱ - ۱ :تعاملات ترکیبی: در این نوع تعاملات دو ویاچندین مواد باهم ترکیب شده یک ویا چندین ماده راتشکیل می‌نماید، شکل عمومی معادلهٔ این تعامل قرار زیر است:

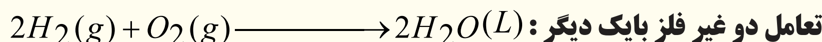


$$A + X \longrightarrow AX$$

در معادلهٔ بالا X و A می‌توانند یک عنصر ویامرکب باشند؛ به طورمثال :



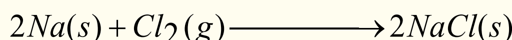
تعامل عناصر باآکسیجن : $2Fe(s) + O_2(g) \longrightarrow 2FeO(s)$



تعامل دو غیر فلز بایک دیگر : $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(L)$

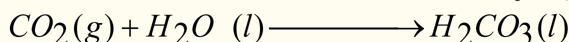
تعامل فلزات با غیر فلزات: دراین نوع تعاملات بیشتر مرکبات ایونی تولید می گردد؛ به طورمثال:

تعامل سودیم باکلورین:

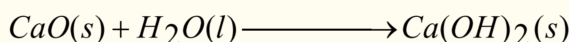


$$2Na(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2NaCl(s)$$

تعامل ترکیبی اکساید ها: اکسایدهای غیر فلزات با آب تعامل نموده، تیزاب‌ها، واکسایدهای فلزات با آب تعامل نموده، القلی‌ها را تشکیل می‌دهند وبه همین ترتیب اکسایدهای فلزات با اکسایدهای غیر فلزات تعامل نموده نمک‌ها را تولید می‌نمایند؛ به طورمثال:



$$CO_2(g) + H_2O\ (l) \longrightarrow H_2CO_3(l)$$



$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$$



$$CaO(s) + SO_3(g) \longrightarrow CaSO_4(s)$$

۶ - ۱ - ۲ : تعاملات تجزیه وی

تعاملات تجزیه وی معکوس تعاملات ترکیبی بوده، دراین نوع تعاملات مرکبات کیمیاوی تجزیه شده، از یک مرکب دو ویاچندین مرکب عنصر و عنصر، عنصر و مرکب حاصل می گردد:

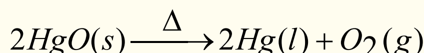


$$AX \longrightarrow A + X$$

تعاملات تجزیه یی نوع تعاملات اندوترمیک بوده، به واسطهٔ حرارت ویا برق انجام می‌پذیرد مثال‌های تعاملات تجزیه وی قرار زیر است:

تجزیه یک مرکب به دو ماده

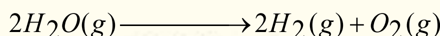
پرستلی در سال 1774 م مرکب HgO را حرارت داد، در نتیجه سیماب وآکسیجن را به دست آورد:



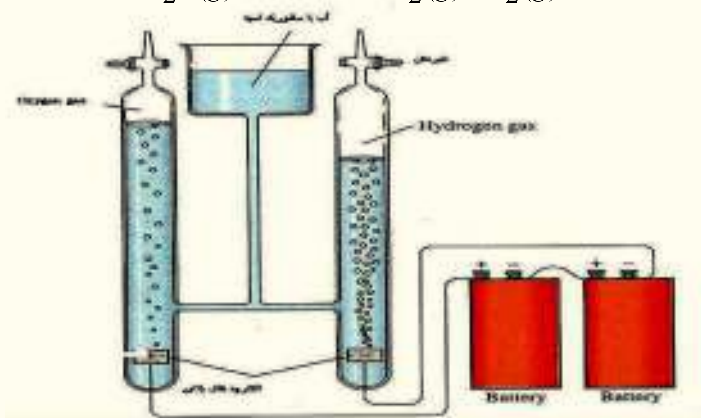
$$2HgO(s) \xrightarrow{\Delta} 2Hg(l) + O_2(g)$$

الکترولیز: تجزیهٔ مرکبات را توسط جریان برق به نام الکترولیز یاد می‌نمایند؛ به طور مثال : اگر

جریان برق را از آب عبور دهیم، آب طبق معادلهء زیر به هایدروجن وآکسیجن تجزیه می گردد:

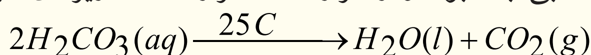


$$2H_2O(g) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$$

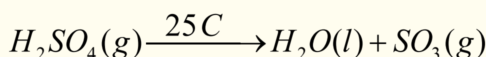


شکل (6 - 1) : دستگاه تجزیهٔ برقی آب

تجزیهٔ تیزاب‌ها : بعضی از مرکبات تیزابی به اکساید غیرفلز وآب تجزیه می گردد که این نوع تعاملات را به نام دی هایدریشن (Dehydration) نیز یاد می کنند؛ به طور مثال: کاربونیک اسید وسلفوریک اسید مرکبات بی ثبات بوده ودر حرارت اتاق قرار معادله ء زیر دی هایدریشن می گردند :



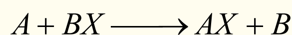
$$2H_2CO_3(aq) \xrightarrow{25^{\circ}C} H_2O(l) + CO_2(g)$$



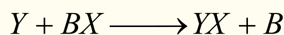
$$H_2SO_4(g) \xrightarrow{25^{\circ}C} H_2O(l) + SO_3(g)$$

۶– ۱ – ۳ :تعاملات تعویضی ساده(یگانه)

دراین نوع تعاملات یک عنصر مالیکول مرکبات توسط عنصر مشابه تعویض می گردد. تعاملات تعویضی بیشتر در محیط‌های آب صورت می گیرد :



$$A + BX \longrightarrow AX + B$$

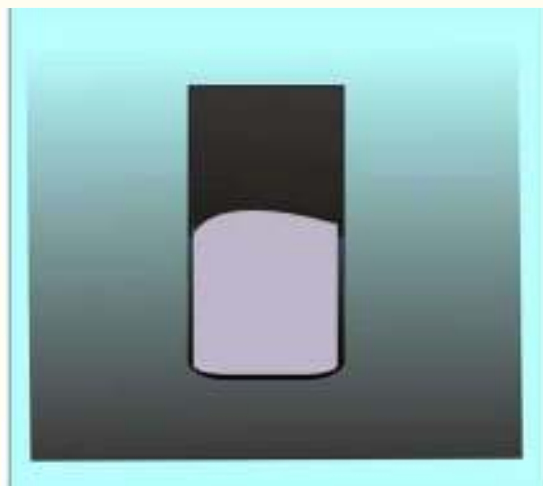


$$Y + BX \longrightarrow YX + B$$

دراین تعاملات عمومی بالا A, B, X و Y عناصر بوده وAX و BY مرکبات را افاده می کنند.

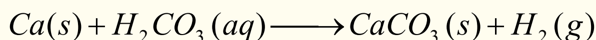
تعاملات تیزاب‌ها با فلزات

بیشتر فلزات فعال با محلول‌های تیزابی (به طور مثال: کلوریک اسید ویا سلفوریک اسید) تعامل نموده، گاز هایدروجن ونمک را تشکیل می

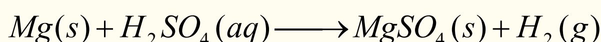


شکل (6 – 2) دستگاه تعامل مگنیزیم با هایدروکلوریک اسید.

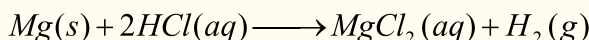
دهند:



$$Ca(s) + H_2CO_3(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2(g)$$



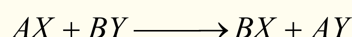
$$Mg(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow MgSO_4(s) + H_2(g)$$



$$Mg(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$$

توجه : هایدروکلوریک اسید بالای فلزاتی که پوتنشیال مثبت (E^0) دارند تأثیر ندارد که مثال آن را می‌توان طلا، نقره، مس و سیماب ارائه کرد.

تعاملات تعویضی دوگانه: دراین نوع تعاملات تعویضی آیون‌های دومرکب موقعیت یک دیگر رادر مالیکول‌های شان تعویض نموده، مرکبات جدید را تشکیل می‌دهند. این نوع تعاملات بیشتر در محیط‌های آبی امکان پذیر است:



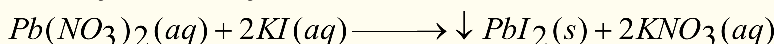
$$AX + BY \longrightarrow BX + AY$$

دراین معادله X,A,Y و B آیونها بوده و AX و BY مرکبات آیونی یا مالیکولی اند. در زیر بعضی ازمثال‌های این نوع تعاملات ارایه شده است.

تشکیل رسوبات: زمانی که یک آیون مثبت یکی از مواد تعامل کننده با آیون منفی مواد تعامل کنندۀ دیگر یک جاشوند، مرکب جدید رسوب کننده تولید می‌گردد، مثال این نوع تعاملات را می‌توان تعامل مرکب نایتریت سرب با پوتاشیم آیوداید ارائه کرد:



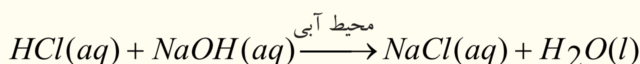
شکل (6 - 3): تشکیل رسوب زرد رنگ PbI_2.



$$Pb(NO_3)_2(aq) + 2KI(aq) \longrightarrow \downarrow PbI_2(s) + 2KNO_3(aq)$$

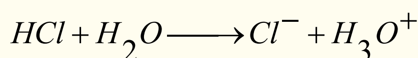
۶ – ۲ : تعامل خنثی سازی تیزاب‌ها والقلی‌ها وتشکیل نمک‌ها

یکی از تعاملات تعویضی دوگانه بسیار مهم عبارت از تعاملات خنثی سازی تیزاب‌ها توسط القلی‌ها وبرعکس آن می‌باشد که منجر به تشکیل نمک وآب می‌گردد؛ به طور مثال:

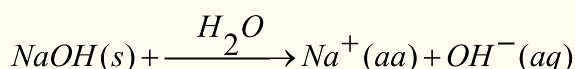


$$HCl(aq) + NaOH(aq) \xrightarrow{\text{محیط آبی}} NaCl(aq) + H_2O(l)$$

تعاملات خنثی سازی در محیط آبی صورت می‌گیرد، زمانی که تیزاب‌ها و القلی‌ها در محیط آبی قرار می‌گیرند، درآب حل گردیده و به آیون‌ها تبدیل می‌شود؛ به طور مثال:

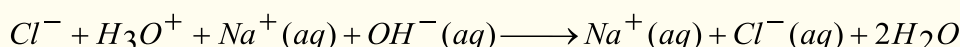


$$HCl + H_2O \longrightarrow Cl^- + H_3O^+$$



$$NaOH(s) + \xrightarrow{H_2O} Na^+(aa) + OH^-(aq)$$

زمانی که این دو محلول بالا باهم مخلوط شوند، تعامل زیر صورت می گیرد:



$$Cl^- + H_3O^+ + Na^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq) + 2H_2O$$

شکل زیر دستگاه تعامل بالا را نشان می‌دهد:



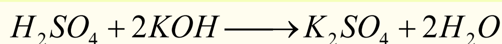
شکل (6 – 4) تعامل خنثی سازی تیزاب نمک

احتیاط : برای رقیق ساختن تیزاب‌ها از جمله سلفوریک اسید هرگز آب را بالای تیزاب مستقیم علاوه ننمایید و مطابق به شکل زیر عمل نمائید:



شکل (6 - 5) طریقهٔ‌درست علاوه نمودن آب بالای تیزاب‌ها

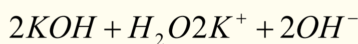
در تعاملات خنثی سازی آیون‌هایدرونیم و هایدروکساید با هم تعامل نموده مالیکول آب را تشکیل می‌دهد:



$$H_2SO_4 + 2KOH \longrightarrow K_2SO_4 + 2H_2O$$



$$H_2SO_2 + 2H_2OSO_4 2^- + 2H_3o^+$$

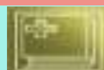


$$2KOH + H_2O2K^+ + 2OH^-$$



$$2H_3O^+ + SO_4^{2-} + 2K^+ + 2OH^- \longrightarrow K_2SO_4 + 4H_2O$$

اگر آب محلول حاصله تبخیر داده شود، آیون‌های پوتاشیم و سلفیت باهم تعامل نموده، نمک کرستالی را تشکیل می‌دهند.



معلومات اضافی

پختن شرینی یک تعامل تیزاب والقلی است:

جوس شیرین و بیکینگ پودر در نتیجهٔ تعامل خنثی سازی تیزاب – القلی به وجود می‌آیند که از آن شرینی لطیف را به دست می‌آورند. این تغییرات چه طور به وقوع می‌پیوندد؟

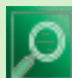
جوس شیرین، سودیم هایدرو کاربونیت ($NaHCO_3$) بوده که محلول آبی آن خاصیت قلوی را دارا است. زمانی که این ماده با خمیرمایهٔ شرینی که ترکیب تیزابی دارد، مورد استفاده قرار گیرد، تعامل تیزاب – قلوی صورت گرفته و گاز کاربن دای اکساید آزاد می‌گردد. ترکیب اسیدی مایهٔ شرینی می‌توانند موادی از قبیل ماست، غورهٔ ترش، آب لیمو، کرومیم تارتاریت یا سرکه باشند، گاز کاربن دای اکساید تشکیل شده در مایهٔ در بین خمیره محبوس بوده وسبب آماس خمیره در هنگام پختن می‌گردد.

هرگاه مایهٔ شیرینی فاقد مرکبات اسیدی باشد و یا شیرینی نرم تری ضرورت باشد، دراین صورت از بیکینگ پودر استفاده به عمل می‌آورند. بیکینگ پودر مخلوطی از جوس شیرین، یک تیزاب جامد و خشـــــک مانند: کرومیم تارتاریت و تارتاریک اسید ونشایسته می‌باشد. اگر بیکینگ پودری خشک با مایهٔ شیر آبدار علاوه گردد، دراین صورت تعامل تیزاب – القلی صورت می گیرد.

بعضی اوقات از بیکینگ پودر به دو منظور استفاده می‌نمایند:

1 - تعامل تارتاریک اسید با جوس شیرین و تشکیل حباب‌های کاربن دای اکساید در خمیره

2 – سودیم الومینیم سلفیت (در صورتیکه خمیره در اجاق باشد) با شربت شرین تعامل می‌نماید که این تعامل سبب تشکیل شیرینی نرم وچاکلیت‌ها می گردد.



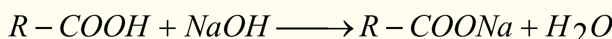
فعالیت

1 -اگر در پخت شیرینی مقدار شربت شیرینی کم و یااینکه زیاد باشد، چی اتفاق می‌افتد

2 - معادلات تعاملات بالا را تحریر دارید.

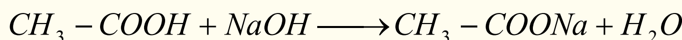
۶ - ۲ - ۱ : تعاملات تیزاب‌های عضوی با القلی‌ها

کاربوکسلیک اسیدها مرکبات تیزابی عضوی بوده که القلی‌ها را خنثی مینمایند:



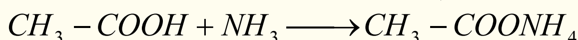
$$R-COOH+NaOH \longrightarrow R-COONa+H_2O$$

به طورمثال: استیک اسید با سودیم هایدروکساید تعامل نموده، سودیم اسیتات و آب را تشکیل می‌دهند:



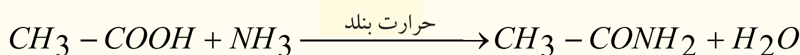
$$CH_3-COOH+NaOH \longrightarrow CH_3-COONa+H_2O$$

استیک اسید با امونیا تعامل نموده امونیم اسیتات راتولید می‌نماید که محیط خنثی می گردد:



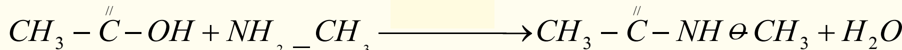
$$CH_3-COOH+NH_3 \longrightarrow CH_3-COONH_4$$

اگر تیزاب‌های عضوی با امونیا در حرارت‌های بلند تعامل داده شود، یک مالیکول آب حذف می گردد :



$$CH_3-COOH+NH_3 \xrightarrow{\text{حرارت بلند}} CH_3-CONH_2+H_2O$$

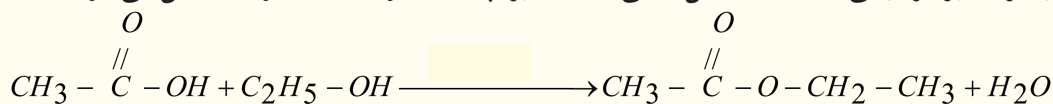
امین‌ها که القلی‌های عضوی اند، نیز با تیزاب‌های عضوی تعامل نموده، آب را تشکیل می‌دهند:



$$CH_3-\overset{\overset{O}{//}}{C}-OH+NH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{//}}{C}-NH-CH_3+H_2O$$

گروپ وظیفه یی $-\overset{//}{C}-NH-$ را به نام گروپ پیپتایدی یاد می‌نمایند، بیشتر پولیمیرهای مصنوعی، به طور مثال : نیلون وپولی میرهای طبیعی دارای همین گروپ وظیفوی اند

ایسترها نیز مرکباتی اند که از تعامل خنثی سازی تیزاب‌ها والکول‌های عضوی حاصل می‌شوند :

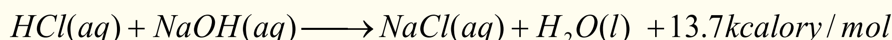


$$CH_3-\overset{\overset{O}{//}}{C}-OH+C_2H_5-OH \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{//}}{C}-O-CH_2-CH_3+H_2O$$

استیک اسید   الکول   ایستر

۶-۲-۱ : خنثی سازی وحرارت تعامل

تیزاب‌ها والقلی‌ها با هم تعامل نموده، نمک وآب را تولید می‌نمایند افزون بر این مقدار حرارت وگرما نیز آزاد می گردد که به نام گرمی خنثی سازی یاد می‌شود. گرمای خنثی سازی تیزاب‌های قوی والقلی‌های قوی معادل $13.7kcalory/mol$ است؛ به طور مثال :

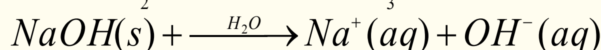


$$HCl(aq)+NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq)+H_2O(l)\ +13.7kcalory/mol$$

تعاملات خنثی سازی در محیط آبی صورت می گیرد. زمانی‌که تیزاب‌ها و القلی‌ها در محیط آبی قرار می گیرند، درآب حل گردیده و به آیون‌ها تبدیل می‌شوند؛ به طور مثال :

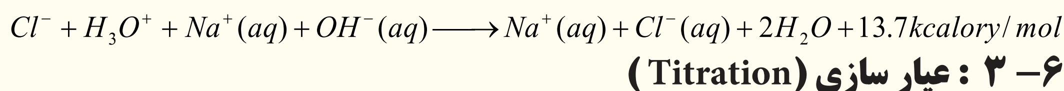


$$HCl+H_2O \longrightarrow Cl^-+H_3O^+$$



$$NaOH(s)+ \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq)+OH^-(aq)$$

زمانی که این دو محلول بالا باهم مخلوط شوند، تعامل زیر صورت می گیرد:



$$Cl^- + H_3O^+ + Na^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq) + 2H_2O + 13.7 kcalory/mol$$

۶– ۳ : عیار سازی (Titration)

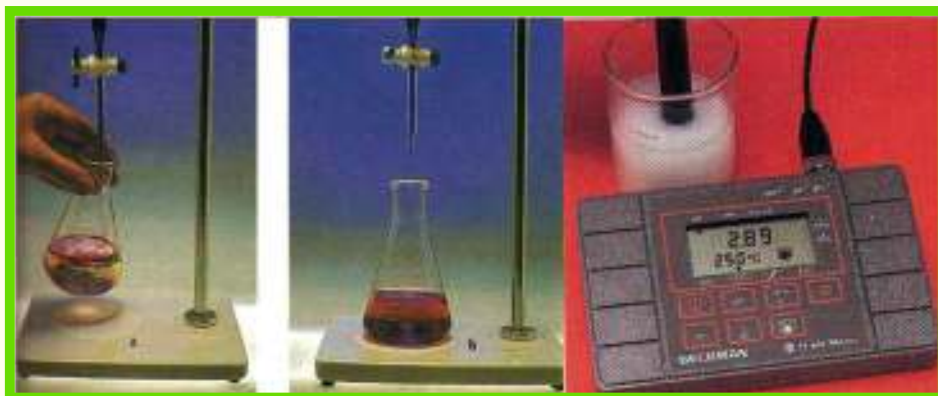
تیتریشن عبارت ازعلاوه نمودن تیزاب بالای القلی وبرعکس آن به شکل قطره، قطره غرض دریافت حجم ویا غلظت القلی‌ها ویا تیزاب‌ها می‌باشد.

تیتریشن یا عیار سازی عملیه‌یی است که به وسیلهٔ آن می‌توان با استفاده از خاصیت مشخص یک محلول، خاصیت ومشخصات محلول دیگر را که معلوم نباشد، استنتاج کرد. در کیمیای تیزاب – القلی بیشتر برای دریافت حجم محلول‌ها غلظت و pH از عملیهٔ تیتریشن استفاده به عمل می‌آورند. دو روش عمده در عملیهٔ تیتریشن به کار می‌رود که روش اول آن استفاده از pH متر بوده، دراین طریقه pH متر را در ایرلن مایر قرار می‌دهند و pH را اندازه گیری می‌نمایند، عملیهٔ تیتریشن تازمانی ادامه پیدا می‌نماید که pH مساوی به 7 گردد.

روش دوم عبارت از استفاده از معرف‌های خاص (Indicators) در محلول‌های تیزابی و یا القلی بوده که این معرف‌ها در pH معین تغییر رنگ می‌نمایند. زمانی که معرف‌ها در نتیجهٔ عملیهٔ تیتریشن تغییر رنگ نماید، شیردهن بیوریت را بسته نموده که دراین صورت تیترانت با حجم، غلظت و pH مشخص را خواهیم داشت. به اساس فورمول زیر می‌توان غلظت ویا حجم محلول تیزابی ویا القلی مطلوب را به دست آورد:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

دراین فورمول C_1 غلظت تیزاب و V_1 حجم تیزاب، $C2$ غلظت القلی و $V2$ حجم القلی را افاده می‌نماید. شکل‌های زیر دستگاه عملیهٔ تیتریشن ودو روش آن را نشان می‌دهند:



شکل (6 – 6) دستگاه pH متر شکل (6 – 7) دو دستگاه تیتریشن به روش معرف‌ها وبیوریت

نوت: در هنگام خواندن درجهٔ بیوریت ویا دیگر سامان درجه دار، خط فرضی بین چشم و درجهٔ بیوریت به طور عمود باشد.

تعیین غلظت و حجم تیزاب ویا القلی توسط عملیه تیتریشن

بعد از عملیهء تیتریشن توسط فورمول زیر می‌توان غلظت وحجم تیزاب ویاالقلی را محاسبه نمود:

$$C_{N_1} \cdot V_1 = C_{N_2} \cdot V_2$$

دراین فورمول C_1 غلظت تیزاب و V_1 حجم تیزاب، C_2 غلظت القلی و V_2 حجم القلی را افاده می‌نماید.

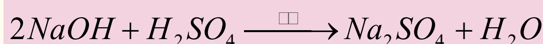
مثال: اگر دریک عملیهٔ تیتریشن برای خنثی نمودن 20mL محلول $NaOH$ باغلظت 0.3molar به مقدار 30mL محلول HCl به مصرف رسیده باشد، غلظت محلول HCl چقدر خواهد بود ؟

حل :

$$\left.\begin{aligned} CN_1 &= 0.3molar \\ V_1 &= 20mL \\ V_2 &= 30mL \\ C_{N2} &= ? \end{aligned}\right\} \qquad \begin{aligned} C_{N_1} \cdot V_1 &= C_{N_2} \cdot V_2 \\ C_{N_2} &= \frac{C_{N_1} \cdot V_1}{V_2} \\ C_{N_2} &= \frac{0.3molar \cdot 20mL}{30mL} \\ C_{N_2} &= 0.2molar \end{aligned}$$

مثال: اگر دریک عملیهٔ تیتریشن برای خنثی نمودن 20mL محلول $NaOH$ باغلظت 0.3molar به مقدار 30mL محلول H_2SO_4 به مصرف رسیده باشد، غلظت محلول H_2SO_4 چقدر خواهد بود؟

حل :



$$\left.\begin{aligned} CN_1 &= 0.3molar \\ V_1 &= 20mL \\ V_2 &= 30mL \\ C_{N2} &= ? \end{aligned}\right\} \qquad \begin{aligned} C_{N_1} \cdot V_1 &= C_{N_2} \cdot V_2 \\ C_{N_2} &= \frac{C_{N_1} \cdot V_1}{V_2} \\ C_{N_2} &= \frac{0.3molar \cdot 20mL}{2 \cdot 30mL} \\ C_{N_2} &= 0.1molar \end{aligned}$$



فعالیت
پوست تخم مرغ و تیتریشن

در سال‌های 1960 – 1970 در امریکا از حشره کش DDT استفادهٔ زیاد می‌نمودند، متأسفانه این ماده داخل آب دریاها گردیده و به وجود پرنده گان داخل شده بالای پوست تخم آن‌ها تأثیر منفی وارد نموده و پوست تخم آن‌ها را شکننده و ضعیف ساخت که قبل از تولید چوچه‌ها می‌شکستند، دراین صورت استفاده از DDT تحریم گردید و سپس نسل مرغ عقاب در امریکا دوباره افزایش حاصل نمود.

روش اندازه گیری مقدار فیصدی کلسیم کاربونیت در تخم‌ها که باعث افزایش استحکام پوست تخم مرغ می گردد، به روش تیتریشن صورت می گیرد.

مراحل انجام فعالیت

1 - یک فلاسک 150 ملی لیتره را خشک نموده وآن را لیبل نمایید، وزن آن را پیمایش ودر یک جدول درج کنید.

2 – پوست عاری از دیگر مواد یک تخم مرغ را مکمل در فلاسک مذکور علاوه نموده وآن را نیز خشک‌سازید.

3 - یک بیوریت را غرض عملیهٔ تیتریشن آماده ساخته به داخل آن $NaOH$ طوری جادهید که حبابات در آن ملاحظه نگردد وتا درجه صفر پرگردیده باشد.

4 – یک فلاسک 250 ملی لیتره را خشک وآماده ساخته ودر آن به مقدار 25 ملی لیتر تیزاب نمک 0.1molar را علاوه نمایید وبالای آن به اندازهٔ 50 ملی لیتر آب مقطر اضافه نمایید، بالای آن 20 الی 25 قطره فینول فتالین را علاوه کنید.

5 – به احتیاط $NaOH$ را درفلاسک تازمانی علاوه نماید که رنگ ارغوانی کم رنگ به ملاحظه برسد، مقدار $NaOH$ را یادداشت نمایید.

6 - مولاریتی $NaOH$ را محاسبه نمایید.

7 - پوست تخم مرغ خشک شده را دوباره وزن نموده وبه پودر تبدیل نمایید.

8 - 0.2 گرام پودرپوست تخم مرغ خشک شده را دریک فلاسک انداخته، بالای آن به اندازهٔ 50 ملی لیتر HCl علاوه کنید وآن را برای چند دقیقه مخلوط نمایید.

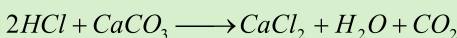
9 – محلول به دست آمده را توسط $NaOH$ تیتریشن کنید.

10 - تعداد مول های HCl را که از محلول خارج شده است محاسبه نماید.

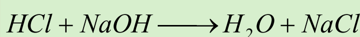
11 - تعداد مول‌های کلسیم کاربونیت موجود در پوست تخم مرغ را محاسبه نماید.

12 – فیصدی کلسیم کاربونیت را در پوست تخم مرغ محاسبه نماید.

تعاملات:



$$2HCl + CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$$



$$HCl + NaOH \longrightarrow H_2O + NaCl$$

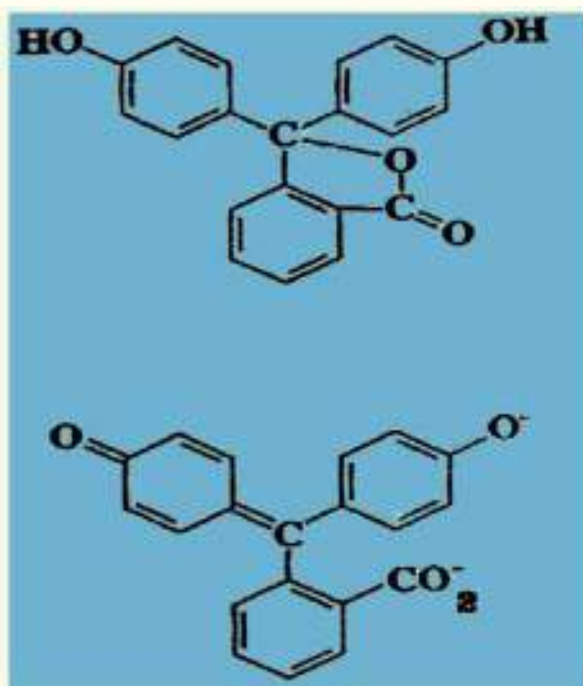
معر فهای تیتریشن

معرف‌ها ی تیزاب – القلی بیشتر مرکبات عضوی اند که به حیث اسید ویا القلی عمل می‌نمایند ورنگ این معرف‌ها در مقابل pH با غلظت H^+ محیط حساس می‌باشد، در محیط‌های اسیدی یا قلوی تغییر رنگ می‌نمایند، به صورت عموم معرف‌ها به سه نوع اند که هریک را قرار زیر مطالعه می‌نمایم:

دستهٔ اولی، معرف‌های اند که در محدودهٔ pH= 7 تغییر رنگ می‌نمایند که مثال آن را لتمس می‌توان ارائه کرد، این معرف در انتر وال pH= 5.5 تا pH=8 تغییر رنگ می‌نماید. بروميم تیمول نیز ازاین نوع معرف‌هابوده که بین pH =6 تا pH=7.6 تغییر رنگ نموده، بلورهای این معرف در محیط تیزابی رنگ زرد و در محیط قلوی رنگ آبی ودر محیط خنثی رنک سبز را دارا می‌باشد.از این معرف‌هادر تعاملات تیزاب قوی و القلی قوی استفاده به عمل می‌آید.

دسته‌های دومی، نوع معرف‌های اند که در pH کمتر از 7 تغییر رنگ می‌نمایند که مثال آن را می‌توان میتایل اورنج را ارائه کرد. ازین معرف‌ها در خنثی سازی اسید قوی والقلی ضعیف استفاده به عمل می‌آورند.

دستهٔ سوم، معرف‌های اند که درpH بلند تر از 7 تغییر رنگ می‌نمایند، فینول فتالین یکی از این نوع معرف‌ها بوده که فورمول آن قرار زیر است:





خلاصهٔ فصل

* تعاملات ترکیبی: دراین نوع تعاملات دو ویاچندین مواد باهم ترکیب شده یک ماده راتشکیل می‌نماید.

* تعاملات تجزیوی معکوس تعاملات ترکیبی بوده، دراین نوع تعاملات مرکبات کیمیاوی تجزیه شده از یک مرکب دو ویاچندین مرکب حاصل می گردد.

* تعاملات تعویضی ساده : دراین نوع تعاملات یک عنصر مالیکول مرکبات توسط عنصر مشابه تعویض می گردد. تعاملات تعویضی بیشتر در محیط‌های آب صورت می گیرد:

* تعاملات تعویضی دوگانه : دراین نوع تعاملات تعویضی آیون‌های دومرکب موقف یک دیگر رادر مالیکول‌های شان تعویض نموده، مرکبات جدید را تشکیل می‌دهند. این نوع تعاملات بیشتر در محیط‌های آبی امکان پذیر است.

* یکی از تعاملات تعویضی دوگانه بسیار مهم عبارت از تعاملات خنثی سازی تیزاب‌ها توسط القلی‌ها وبرعکس آن می‌باشد که منجر به تشکیل نمک وآب می گردد.

* در تعاملات خنثی سازی آیون‌هایدرونیم و هایدروکساید با هم تعامل نموده؛ مالیکول آب را تشکیل می‌دهد.

* تیزاب‌ها والقلی‌ها با هم تعامل نموده، نمک وآب را تولید می‌نمایند؛ افزون بر این مقدار حرارت وگرما نیز آزاد می گردد که به نام گرمای خنثی سازی یاد می‌شود. گرمای خنثی سازی تیزاب‌های قوی والقلی‌های قوی معادل $13.7 kcalory / mol$است.

* علاوه نمودن تیزاب بالای القلی وبرعکس آن به شکل قطره، قطره غرض دریافت حجم ویا غلظت القلی‌ها ویا تیزاب‌ها به نام تیتریشن یاد می‌شود.

* تیتریشن یا عیار سازی عملیه است که به وسیلهٔ‌آن می‌توان با استفاده از خاصیت مشخص یک محلول، خاصیت ومشخصات محلول دیگر را که معلوم نباشد، استنتاج کرد.

* بعد از عملیهء تیتریشن توسط فورمول زیر می‌توان غلظت وحجم تیزاب ویاالقلی را محاسبه نمود:

$$Cn_1 \cdot V_1 = Cn_2 \cdot V_2$$

* معرف‌ها ی تیزاب – القلی بیشتر مرکبات عضوی اند که به حیث اسید ویاالقلی عمل می‌نمایید ورنگ این معرف‌ها در مقابل pH یا غلظت H^+ محیط حساس بوده، در محیط‌های اسیدی یا قلوی تغییر رنگ می‌نمایند.

تمرین فصل ششم

سؤالات چهار جوابه :

1 - تعامل $2Al_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2O$ نوع تعامل ----- است.

الف – جمعی ب– تجزیه وی ج – ترکیبی د – تعویضی

2 – تعامل $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$ نوع تعامل ----- است

الف – جمعی ب – هایدریشن ج – آبیاری د – تمام جوابات درست است.

3 – تعامل خنثی سازی تیزاب با القلی نوع تعامل ----- است.

الف – خنثی سازی ب – جمعی ج – تعویضی د – تجریدی

4 – علاوه نمودن تیزاب بالای القلی وبرعکس آن به شکل قطره، قطره غرض دریافت ----تیزاب ویا القلی است.

الف – حجم ب – غلظت ج – الف وب هردو د– هیچ کدام

5 – به واسطهٔ کدام یکی از فورمول‌های زیر می‌توان غلظت ویاحجم القلی یا تیزاب‌ها را در اثر عملیهٔ تیتریشن محاسبه نمود؟

الف – $C_1 g_1 = C_2V_2$ ب – $C_1V_1 = C_2V_2$ ج – $C_1 = \frac{C_2V_2}{V_1}$ د – ب وج هردو

6 – معرف‌ها بیشتراً ----- اند .

الف – اسیدهای ضعیف ب – تیزاب قوی ج – القلی ضعیف د – القلی قوی

7 – pH محلول را در یافت نمایید که غلظت آن $0.0molar$ باشد.

الف – 4 ب –5 ج – الف وب د – هیچ کدام

8 – مقدار انرژی آزاد شده در تعاملات خنثی سازی تیزاب‌ها والقلی‌های قوی عبارت از ---- است

الف– $1.7kcalory / mol$ ب – $13.7kjoul / mol$، ج – $13.7kcalory / mol$

د – $13.7calory / mol$

9 – معرف‌ها ی تیزاب – القلی بیشتر مرکبات عضوی اند که به حیث ----- عمل می‌نمایند

الف – تیزاب ویا القلی ب– تیزاب ج– القلی د – هیچ کدام

10 – در عملیهٔ خنثی سازی تیزاب‌ها توسط القلی وبرعکس آن ------ تشکیل می گردد.

الف – نمک ب – آب ج – نمک وآب د– القلی تیزابی

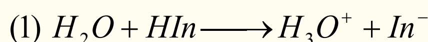
سؤالات تشریحی

1 - تعاملات الکترولیز چی نوع تعامل است؟ در مورد معلومات ارائه کنید.

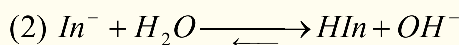
2 - عملیهٔ خنثی سازی چی نوع تعامل است؟ آن را بایک مثال واضح سازید.

3 - 200 ملی لیتر محلول 2 مولر KOH توسط 100 ملی لیترمحلول H_2SO_4 خنثی می گردد، غلظت H_2SO_4 را دریافت نمایید.

4 - معادلات تفکیک معرف‌های تیزاب - القلی قرار زیر است:



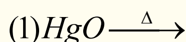
$$(1)\ H_2O + HIn \longrightarrow H_3O^+ + In^-$$



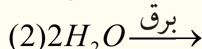
$$(2)\ In^- + H_2O \rightleftarrows HIn + OH^-$$

ثابت تفکیک آن را دریافت نمایید.

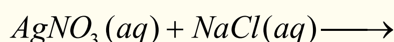
5 - معادلات تعامل زیر را تکمیل ونوع تعامل آن‌ها را بنویسید:



$$(1) HgO \xrightarrow{\Delta}$$



$$(2) 2H_2O \xrightarrow{\text{برق}}$$



$$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \longrightarrow$$

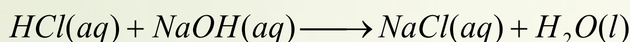
6 - در یک تعامل کیمیاوی خنثی سازی توسط 10 ملی لیتر محلول بنزوئیک اسید(C_6H_5COOH)، 25 ملی لیتر محلول KOH به غلظت 0.4 مولره خنثی می گردد، غلظت محلول C_6H_5COOH را دریافت نمایید.

7 - تعامل تعویضی ساده را با یک مثال توضیح نماید.

8 - از تعامل تیزاب‌های عضوی وامین‌های عضوی کدام مواد تشکیل می‌گرد د؟ معادلهٔ عمومی آن را بنویسید.

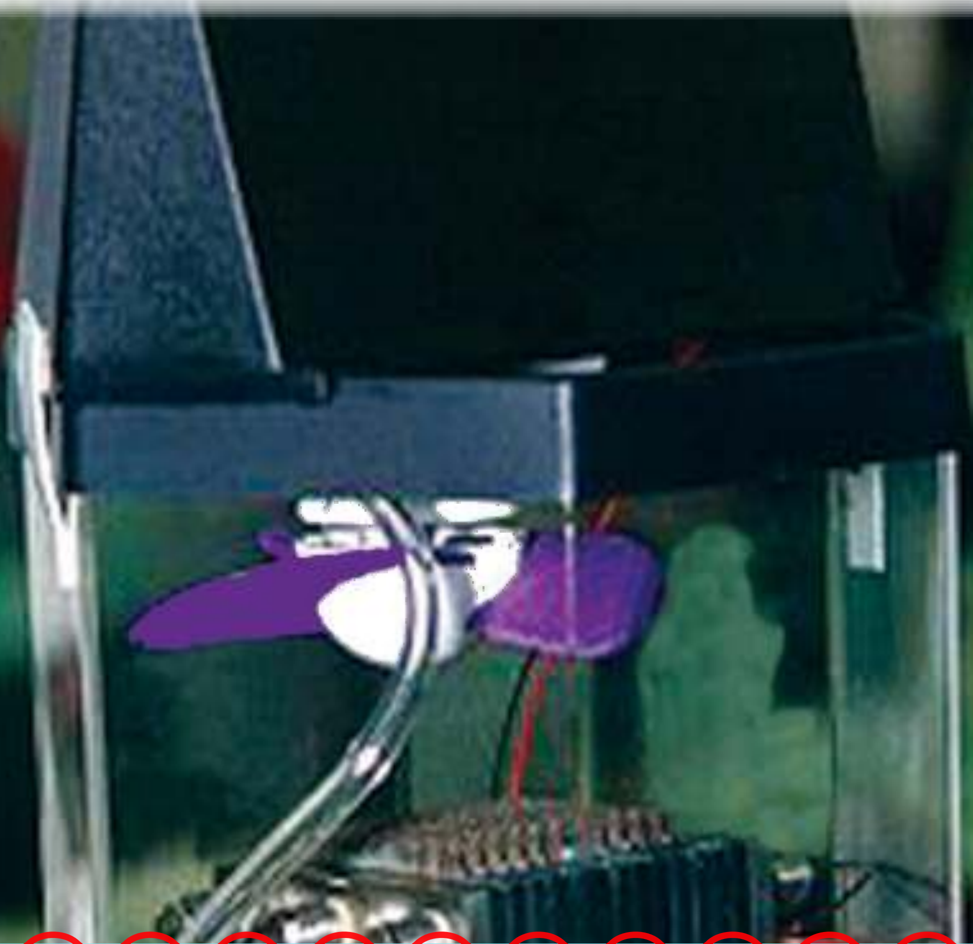
9 - در یک تعامل تیتریشن برای خنثی نمودن 10 ملی لیتر محلول‌هایدروکلوریک اسید 5 ملی لیتر محلول کلسیم هایدروکساید 0.2 مولره مصرف می گردد. مولاریتی محلول‌هایدروکلوریک اسید را به دست آورید.

10 - میخانیکیت تعامل زیر را بنویسید:



$$HCl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

تولید برق از تعاملات کیمیاوی



طوری که معلوم است، ماده از اتوم‌ها تشکیل گردیده و هر اتوم دارای الکترون‌ها است. چون انرژی الکتریکی از جریان الکترون‌ها حاصل می گردد؛ پس امکان آن موجود است که انرژی کیمیاوی به انرژی برقی و بر عکس آن مبدل گردد.

دراین فصل مطالعه می‌نمایم که مواد از لحاظ هدایت برقی به چنددسته تقسیم شده اند؟ کدام مواد هادی برق وکدام مواد عایق اند؟ هادی‌ها به چنددسته تقسیم شده اند؟ کدام محلول‌ها هادی برق اند؟ پیل‌ها چیست واز کدام نوع مواد ساخته شده اند؟ کدام تعاملات در پیل‌ها صورت می گیرد؟ پیل گلوانیک چی نوع پیل است؟

۷-۱: هادی‌ها وغیر هادی‌ها

مواد از لحاظ جریان عبور برق به دو دسته تقسیم شده اند که هادی برق و عایق برق اند:

الف- عایق برق

عبارت از موادی اند که جریان برق از آن‌ها عبور کرده نمی‌توانند، مثال آن‌ها را می‌توان رابر، چوب خشک، تیل وغیره نام برد.

ب - اجسام هادی

اجسامی که جریان برق از آن‌ها عبو ر می‌نماید، به نام اجسام هادی یاد می‌شوند که به دونوع اند.

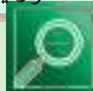
1. هادی نوع اول: نوع هادی‌های اند که دارای الکترون‌های آزاد بوده وجریان برق از آن‌ها ملایم ویک سان عبور می‌نماید، مثال آن‌ها را می‌توان سیم‌های فلزات ارائه کرد.

2. هادی نوع دوم: نوعی از هادی‌ها اند که جریان برق را به حالت مذابه و یا محلول ایونی از خود عبور می‌دهند، این نوع هادی‌ها که جریان برق را به شکل محلول از خود اجازۀ عبور می‌دهند، به نام الکترولیت یاد می‌شوند، مثال آنهارا می‌توان محلول نمک‌ها، تیزاب‌ها و القلی‌ها ارائه کرد؛ به طور مثال: اگر از محلول آبی نمک طعام جریان برق عبور داده شود، دراین صورت آیون‌های مثبت سودیم به کتود و آیون‌های منفی کلوراید به انود رفته و در آن جاجمع می گردد، چنین نوع محلول‌ها را الکترولیت و عملیۀ آن را الکترولیز می‌نامند.

بیشتر بدانید

هدایت برقی به عوامل زیر ارتباط دارد:

1. جنسیت فلزات
2. به غلظت محلول‌ها، هرقدر که محلول رقیق باشد، به همان اندازه هدایت برقی آن زیاد است.
3. حرارت نیز سبب زیادشدن هدایت برقی اجسام می گردد.
4. زیادشدن چارج مثبت هسته در هدایت برقی هادی‌ها نقش منفی رادارا است، هر قدر که چارج مثبت هسته زیاد باشد، الکترون‌هارا به طرف خود کش نموده ومانع جریان آن‌ها در سرکیت برقی می گردد. به همین ترتیب هدایت برقی الکترولیت هانیز مربوط به سرعت حرکت آیون‌های الکترولیت به طرف انود وکتود است.



فعالیت

توضیح نماید که:

1 – حرکت آیون‌ها به الکترودها مربوط به کدام عامل است؟
2 – اجسام هادی نوع اول چی نوع مواد اند؟
3 – هادی‌های نوع دوم کدام خصوصیات را دارا اند؟
4 – اجسام عایق، هادی نوع اول ودوم راکه درمحیط ماحول خود ملاحظه می‌نماید، لست کنید.

قسمت وسیعی از مبحث الکتروشیمی مربوط به تعاملات و پروسه‌های اکسید یشن و رید کشن و مطالعهٔ این نوع تعاملات است که رابطهٔ انرژی برقی و تغییرات کیمیاوی را مشخص می‌سازد.

ماده ارجاع شده $\leftrightarrow$ ne^- + ماده اکسید کننده

این تعاملات را تحت مطالعه قرار می‌دهیم:

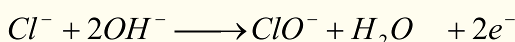
۷ – ۲ : تعاملات کیمیاوی که باعث تولید برق می‌شوند

تعاملات اکسیدیشن – ریدکشن

یکی از تعاملات مهم کیمیاوی عبارت است از تعاملات اکسیدشن – رید کشن است، به صورت عموم تعاملات اکسیدیشن عبارت از تعاملات کیمیاوی است که یکی از اجزا ویا مالیکول‌های مواد تعامل کننده الکترون‌ها را از دست داده و چارج مثبت آن بالا می‌رود؛ و دیگر آن الکترون‌ها را اخذ نموده، چارج منفی را اختیار می کند؛به طور مثال:



$$Na \longrightarrow Na^{+} + 1e^{-}$$



$$Cl^{-} + 2OH^{-} \longrightarrow ClO^{-} + H_2O + 2e^{-}$$

در مثال‌های بالا بترتیب Na و آیون‌های Cl^- الکترون از دست داده، اکسیدی گردیده است. کلمه رید کشن یا ارجاع عبارت از نصب هایدروجن در یک تعامل کیمیاوی بوده؛ اما به صورت عموم پائین آمدن چارج مثبت و بالا رفتن چارج منفی را به نام عملیه ارجاع یا (Reduction) یاد می‌نمایند:



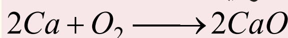
$$Ca^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Ca \qquad \text{Reduction}$$



$$H_2O_2 + 2e^{-} \longrightarrow 2OH^{-} \qquad \text{Reduction}$$

در مثال یاد شدهٔ بالا کاتیون Ca^{2+} و H_2O_2 الکترون به دست آورده چارج مثبت آن‌ها تقلیل نموده، در نتیجه ارجاع (Reduction) گردیده است.

مثال: در تعامل زیر کدام جز تعامل ارجاع و کدام جز تعامل اکسیدیشن گردیده است؟



$$2Ca + O_2 \longrightarrow 2CaO$$

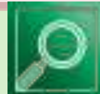
حل: زمانی که کلسیم باآکسیجن تعامل می‌نماید، آیون Ca^{2+} تشکیل گردیده، دراین صورت کلسیم الکترون از دست می‌دهد:



$$Ca \longrightarrow Ca^{2+} + 2e^{-}$$

بنابرین کلسیم اکسیدی شده و عامل ارجاع می‌باشد.

آکسیجن دراین تعامل الکترون اخذ نموده و ارجاع می‌شود که عامل اکسیدیشن است.



فعالیت

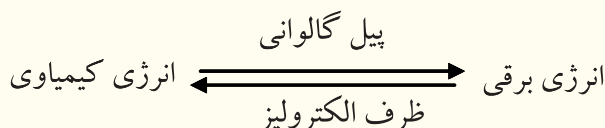
کلسیم با کلورین تعامل نموده کلسیم کلوراید را تشکیل می‌دهد، معادلهٔ تعامل را نوشته واکسیدی کننده وارجاع کننده را مشخص سازید.

۷ – ۳: پیل برقی کیمیاوی

پیل برقی کیمیاوی وسیله یی است که در آن انرژی کیمیاوی به انرژی برقی و انرژی برقی به انرژی کیمیاوی مبدل می گردد. پیل‌ها به صورت عموم دو نوع اند که عبارت ازگالوانی والکترولیز می‌باشند.

پیل گالوانی

پیل گالوانی نوع پیلی است که انرژی کیمیاوی را به انرژی برقی مبدل می‌سازد و پیلی که انرژی برقی را به انرژی کیمیاوی مبدل می‌سازد، به نام پیل ظرف الکترولیز یاد می گردد:

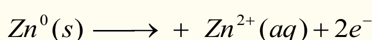


تعامل سادهٔ ریدوکس را در نظر بگیرید:

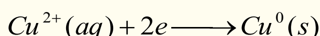


$$\overset{\circ}{Zn}(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow \overset{\circ}{Cu}(s) + Zn^{2+}(aq)$$

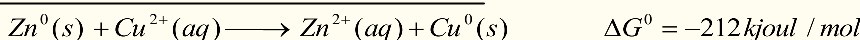
تعامل یاد شدهٔ بالا خود به خود وقتی صورت می گیرد که در یک ظرف محلول را انداخته و در آن یک میلهٔ فلزی (Zn) جست را قرار دهیم، زمانی که میله فلزی جست به داخل محلول $CuSO_4$ قرار داده شود، در این صورت ذرات اسفنجی شکل بالای جست دیده می‌شود که رنگ آبی محلول $CuSO_4$ ازبین می‌رود. (آیون Zn^{2+} بی رنگ می‌باشد) در تعامل بالا فلز Zn اکسیدی شده و در مقابل Cu^{2+} ارجاع می گردد:



$$Zn^0(s) \longrightarrow + Zn^{2+}(aq) + 2e^-$$



$$Cu^{2+}(aq) + 2e \longrightarrow Cu^0(s)$$

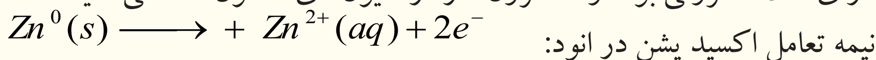


$$Zn^0(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu^0(s) \qquad \Delta G^0 = -212\,kjoul\ /\ mol$$

مقدار بزرگ ΔG^0 و علامهٔ منفی آن تمایل اعظمی الکترون‌ها را از Zn به Cu^{2+} در محلول رقیق یک مولر آن نشان می‌دهد. تغییرات انرژی در شرایط معین به ماهیت و حالت مواد اولیه و محصولات تعامل بسته گی دارد و مستقل از میخانیک تعامل است. در صورتی که د ستگاه آزمایشی را قرار معادله یادشدهٔ بالا این مبحث تهیه نمایم، در این صورت پیل گالوانی و یا پیل ولتا تهیه می‌شود. هر پیل ولتا از دو نیمه پیل تشکیل شده است که توسط یک غشا تخلخل دار و یا پل نمکی از یک د یگر مجزا گردیده اند، میله‌های مسی و جستی به حیث الکترود در آن موجود است. در صورتیکه میله‌های فلزی مسی و جستی را با یک مدار خارجی با هم وصل نماییم، اتوم های Zn با از دست دادن دو الکترون به آیون Zn^{2+} مبدل شده و وارد محلول می‌شود. الکترون‌های حاصل شده از دوره خارجی به الکترود مسی هدایت شده و در سطح الکترود به آیون Cu^{2+} محلول ترکیب شده

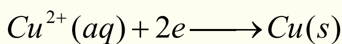
و آن را به مس عنصری تبدیل می‌نماید که بالای الکترود مسی ترسب می‌نماید. در الکترود مسی عملیهٔ ارجاع صورت گرفته که این میله به نام کتود یاد می گردد؛ زیرا میله مذکور حاوی الکترون‌ها بوده و از میله جست به آن انتقال گردیده است؛ اما در میله جستی عملیهٔ اکسید یشن صورت گرفته؛ زیرا میله مذکور دارای خلا الکترونی بوده و الکترون‌ها را از آنیون‌های محلول اخذ می‌نماید:

نیمه تعامل اکسید یشن در انود:



$$Zn^{0}(s) \longrightarrow + \ Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$$

نیمه تعامل ارجاعی در کتود:



$$Cu^{2+}(aq) + 2e \longrightarrow Cu(s)$$

اگر یک ولت متر (V) در د ورهٔ خارجی قرارداده شود، تفاوت پتانشیل یا ولتاژ را بر حسب ولت می‌توان اندازه گیری کرد. تفاوت پتانشیل تعامل جریان الکترون‌ها را از انود به کتود نشان می‌دهد. اگر بخواهیم یک پیل گالوانی را به صورت مختصر نشان دهیم، از فکتورهای اساسی آن قرار زیر استفاده به عمل می‌آوریم:



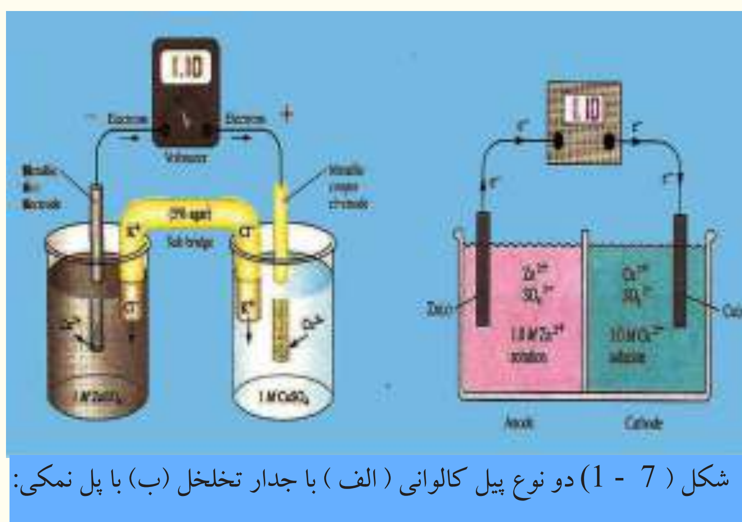
$$Zn(s) \,|\, Zn^{2+}(aq) \,\|\, Cu^{2+}(aq) \,|\, Cu(s)$$



$$Zn(s) \,|\, ZnSO_4(aq) \,\|\, CuSO_4(aq) \,|\, Cu(s)$$

پیل دارندهٔ پل نمکی

در پارامترهای ارائه شدهٔ بالا پیل گالوانی، انود به طرف چپ و کتود به طرف راست نشان داده شده است و هر نیمه پیل مربوط به یک نیمه تعامل است. هر نیمه پیل شامل یک الکترود و محلول الکترولیت بوده، در صورتی که از فازهای مختلف بوده باشند، توسط خط عمودی (|)از هم جدا می‌شود.



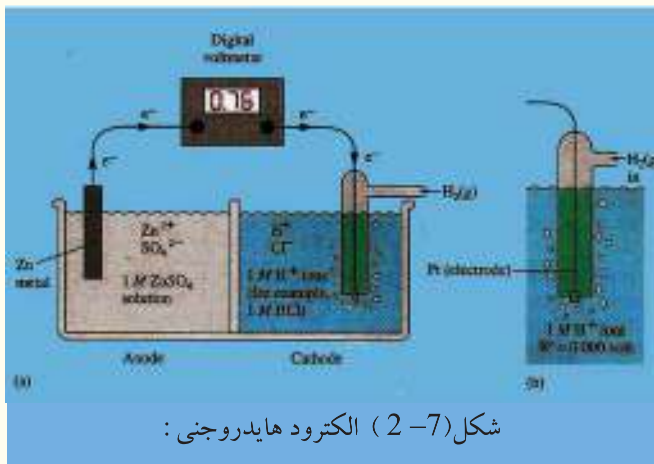
شکل (7 - 1) دو نوع پیل کالوانی (الف) با جدار تخلخل (ب) با پل نمکی:

پل نمکی توسط دو خط عمودی (||) که موازی به یک دیگر اند، مشخص گردیده است. پیل گالوانی zn-cu را به نام پیل دانیل نیز یاد می‌نماید. الکترودها می‌تواند فلزات؛ به طور مثال: Zn و Cu و یا گازی باشند. الکترود هایدروجن که به حیث الکترود ستاندارد به کار برده می‌شود، در شکل (7 - 2) ارائه شده است. توسط آله‌یی به نام ولت متر می‌توان تفاوت پتانشیل بین دو الکترود را اندازه گیری کرد. بیشتر جهت بررسی مسایل الکتروشیمی لازم است تا پتانشیل هر الکترود به طور جداگانه اندازه گیری گردد؛ اما طوری که تا حال دیده شده است، به خاطر این که

تغییرات و تحولات ماده را بررسی نماییم، لازم نیست تا پتانشیل هر الکترود را طورمطلق اندازه کنیم، در این صورت می‌توان الکترود ستاندارد را مشخص و پتانشیل سایر الکترودها را نسبت به آن تعیین نمود، طبق قراردادهای بین المللی الکترود ستـاندارد هایدروجن به این منظور به کار برده می‌شود که در مـورد آن در مبحث (7 - 5) معلومات کافی ارائه می گردد.

۷ -۴: قوه محرکهٔ پیل (Electro motive Force)

انتقال چارج برقی در یک ساحهٔ برقی با انجام دادن کار همراه است. مقدار کار برای انتقال چارج برقی (q) از یک نقطه (از یک الکترود) به نقطه دیگر (الکترود دیگر) مستقیماً متناسب به تفاوت پتانشیل بین آن دو نقطه است.



شکل(7– 2) الکترود هایدروجنی :

تفاوت پتانشیل به V و مقدار کار به W نشان داده می‌شود:

$W = q \cdot V$ تفاوت پوتنشیل ضرب درچارج=کار برقی

واحد سیستم بین المللی آن عبارت از:

Joul= ولت. کولن است.

بیشتر به حیث واحد مقدار برق فارادی (Faraday) را به کار می‌برد. عدد فارادی مقدار برقی است که معادل به چارج یک مول الکترون و مساوی به 96500C است. چون یک مول الکترون به تعداد $6.02 \cdot 10^{23}$ الکترون دارد؛ پس:

$$F = NA \cdot e$$

$$F = 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}\,Cb = 96500C$$

در معادلهٔ بالا واحد چارج به کولمب عبارت از حاصل ضرب شدت جریان برقی به امپیر و زمـان به ثانیه است؛ یعنـی q= I.t است، در این فـورمول q مقدار برق، I شـدت جــریان و t زمـان را افاده می کند، از این جا $I = \frac{q}{t}$ است. شـدت جــریان بـرق آمپیر بوده که به A افاده شده و عبارت از کولمب بر ثانیه می‌باشد. امپیر شدت جریان برقی است که از یک محلول $AgNO_3$ عبور نموده و در مدت یک ثانیه به اندازه $1.118mg$ نقره را بالای الکترود ترسب می‌دهد.

چون چارج یک مول الکترون ($6.02 \cdot 10^{23}$ الکترون)مساوی به 96485 کولمب است و آن را یک فارادی قبول نموده اند؛ پس می‌توان از رابطه، $mol\ electron = \frac{It}{96485C}$ تعداد مول الکترون را با در نظرداشت معادلات نیمه تعامل ($Reduction \xrightarrow[\leftarrow]{} ne^-$ اکسیدی کننده) ورابطه بین تعداد مول الکترون nF وکتله ماده تعامل کننده به دست آورد.

کار اجرا شده برای انتقال یک فارادی چارج از یک الکترود به الکترود دیگر مساوی به حاصل ضرب عدد فارادی و تفاوت پتانشیل بین آن دو الکترود است:

$$W = F \cdot \Delta V$$

تفاوت پتانشیل مگزیمم(اعظمی) بین دو الکترود را در یک پیل به نام قوه محرکه پیل (emF) یاد می‌نمایند که به علامهٔ E° پیل افاده می‌شود و مقدار آن توسط پوتنشیومتر (ولت متر) اندازه گیری می گردد، قوه محرکهٔ یک پیل عبارت از مجموعه الجبری پتانشیل کتود و انود است. (چون کمیت پوتنشیل داده شده درجدول برای معادلهٔ ارجاع منفی است، بنابرآن به کاربردن ارجاع درانود علامهٔ برعکس یعنی منفی را در نطر می گیریم)

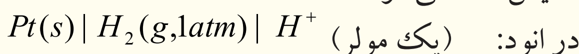
$$E^\circ_{\text{پیل}} = E^\circ_{\text{کتود}} - E^\circ_{\text{انود}}$$

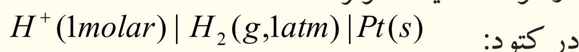
۷-۵: پتانشیل الکترود ستاندارد

چون پتانشیل یک نیمه پیل را نمی‌توان مستقیماً اندازه گیری کرد؛ بنابراین یک الکترود را به طور اختیاری به حیث مرجع انتخاب کرده و ولتاژ اختیاری صفر را برای آن در نظر می گیریم و سپس پتانشیل د یگر الکترودها را نسبت به آن اندازه گیری می‌نماییم.

آن الکترود را ستاندرد می‌نامند که تمامی اجزای نیمه پیل آن ستاندارد و معیاری باشد. حالت ستندرد برای الکترودی که آیون‌های محلول و فلز آن عین نوع باشد، غلظت مولی آیون آن برای محلول آید یال در $25^\circ C$ مساوی به یک است (یا به عبارت د یگر فعالیت‌های آیون‌های محلول مساوی به یک است).

الکترود ستندرد هایدروجن عبارت است از محلول یک مولر از آیون‌هایدروجن همراه با گازهایدروجن در فشار یک اتموسفیر و به حرارت $25^\circ C$ در اطراف فلز پلاتین است که قرار زیر نمایش داده می‌شود:


در انود: $Pt(s) \mid H_2(g, 1atm) \mid H^+$ (یک مولر)

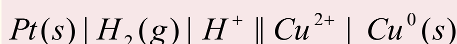

در کتود: $H^+(1molar) \mid H_2(g, 1atm) \mid Pt(s)$

صرف به اساس یک قرارداد بین المللی پتانشیل یا ولتاژ اختیاری صفر را برای این الکترود در نظر گرفته اند. (در انود و کتود هر دو در نظر گرفته شده است) ولتاژ ستندرد پیل را به E° نشان می‌دهند.
بر اساس قرارداد بین المللی $E^\circ H_2 = 0$ است و ولتاژ ستندرد پیل عبارت است از مجموعه الجبری ولتاژ ستندرد کتود و انود است:

$$E^\circ_{\text{پیل}} = E^\circ_{\text{کتود}} + E^\circ_{\text{انود}}$$

مثال: با الکترود ستندرد مس – ایون مس و یا الکترود ستندرد هایدروجن یک پیل را به دست می‌آوریم، ولتاژ پیل به حرارت $25^0 C$ مساوی به 0.34 ولت است و الکترون‌ها از دوره خارجی الکترود هایدروجن خارج می گردد. پتانشیل ستندرد مس– ایون مس را مشخص سازید.

حل:

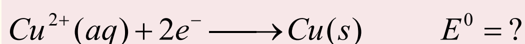


$Pt(s)\,|\,H_2(g)\,|\,H^+\,\|\,Cu^{2+}\,|\,Cu^0(s)$

انود:

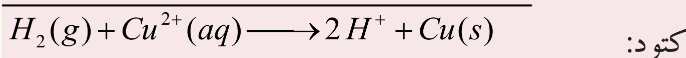


$H_2(g) \longrightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad E^0 = 0$



$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E^0 = ?$

کتود:



$H_2(g) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow 2H^+ + Cu(s)$

چون $E^0 = E^0cathode + E^0anode$ است، پس:

$$E^0 = E^0cathode + E^0anode = 0,34V - 0$$

$$E_{Cu}{}^0 = E^0 + E^0{}_{H_2} = 0.34V - 0 = 0.34V$$

چون تعامل اکسیدیشن در انود صورت می گیرد، پتانشیل ایجاد شده را در انود به نام پتانشیل اکسید یشن یاد می کنند، به این ترتیب پتانشیل ایجاد شده را در کتود به نام پتانشیل ریدکشن یاد می کند. زمانی که پتانشیل یک الکترود تعیین گردید، به این اساس آن را به حیث پتانشیل ستندرد استفاده نمود و به اساس آن پتانشیل ستندرد الکترودهای دیگر را به دست می‌آورند، مجموعه‌یی این پتانشیل‌های ستند رد جمع آوری شده و در جدول زیر درج گردیده است:

جدول (7 - 1) پوتنشیال ستندرد ارجاعی تعداد از نیمه تعاملات در $25^\circ C$

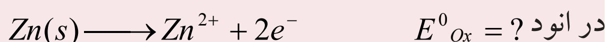
E°/V ولت	تعامل کتود	کتود
- 3.04	$Li^+ + 1e \rightleftarrows Li$	$Li^+ \mid Li$
-2.92	$K^+ + 1e \rightleftarrows K$	$K^+ \mid K$
-2. 76	$Ca^{2+} + 2e \rightleftarrows Ca$	$Ca^{2+} \mid Ca$
-2. 71	$Na^+ + 1e \rightleftarrows Na$	$Na^+ \mid Na$
-2. 38	$Mg^{2+} + 2e \rightleftarrows Mg$	$Mg^2 \mid Mg$
-1.66	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Al$	$Al^{3+} \mid Al$
-0.76	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn$	$Zn^{2+} \mid Zn$
-o. 74	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Cr$	$Cr^{3+} \mid Cr$

$Fe^{2+} \mid Fe$	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0. 44
$Cd^{2+} \mid Cd$	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	-0. 40
$Ni^{2+} \mid Ni$	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0. 23
$Sn^{2+} \mid Sn$	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0.14
$Pb^{2+} \mid Pb$	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0. 13
$Fe^{3+} \mid Fe$	$Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$	-0. 04
$2H^+ \mid H_2Pt$	$2H^+ + 1e \rightleftharpoons H_2$	0. 00
$Sn^{4+} \mid Sn$	$Sn^{4+} + 4e \rightleftharpoons Sn$	0.15
$Cu^{2+} \mid Cu^+$	$Cu^{2+} + 1e \rightleftharpoons Cu^+$	0. 16
$ClO^-, ClO_3^-, OH^- \mid Pt$	$ClO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons ClO_3^- + 4OH^-$	0.17
$Cl^-_4 \mid AgCl \mid Ag$	$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	0.22
$Cu^{2+} \mid Cu$	$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cu$	0.34
$ClO_3^-, ClO_2^-, OH^- \mid Pt$	$ClO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons ClO_2^- + 2OH^-$	0.35
$IO^-, I^-, OH^- \mid Pt$	$IO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons I^- + 2OH^-$	0.49
Hg^{2+} / Hg	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	0.52
$I^- \mid I_2 \mid Pt$	$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,54
$ClO_2^-, ClO^-, OH^- \mid Pt$	$ClO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons ClO^- + 2OH^-$	0.59
$Fe^{3+}, Fe^{2+} \mid Pt$	$Fe^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.77

$Hg^{2+} \mid Hg$	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	0. 80
$Ag^{+} \mid Ag$	$Ag^{+} + 1e^{-} \rightleftharpoons Ag$	0. 80
$Hg^{+} \mid Hg$	$Hg^{+} + 1e^{-} \rightleftharpoons Hg$	0.85
$ClO^{-}, Cl^{-}, OH^{-} \mid Pt$	$ClO^{-} + H_2O + 2e^{-} \rightleftharpoons Cl^{-} + 2OH^{-}$	0. 90
$2Hg^{+}, Hg_2^{2+} \mid Pt$	$2Hg^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Hg_2$	0. 91
$NO_3^{-}, H^{+} \mid NO \mid Pt$	$NO_3^{-} + 4H^{+} + 3e^{-} \rightleftharpoons \mid NO + 2H_2O$	0. 96
$Br_2(l) \mid 2Br^{-}$	$Br_2(l) + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Br^{-}$	1, 07
$O_2 \mid H \mid Pt$	$O_2 + 4H + 2e^{-} \rightleftharpoons 2H_2O$	1, 23
$Cr_2O^{2-}_7, Cr^{3+}, H^{+} \mid Pt$	$Cr_2O^{2-}_7 + 14H^{+} + 6e^{-} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1, 33
$Cl^{-} \mid, Cl_2 \mid Pt$	$Cl_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Cl^{-}$	1. 36
$Ce^{4+}, Ce^{3+} \mid Pt$	$Ce^{4+} + 1e^{-} \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.44
$MnO_4^{-}, Mn^{2+}, H^{+} \mid Pt$	$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$H_2O_2, H^{+} \mid Pt$	$H_2O_2 + H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2H_2O$	1.78
$Co^{3+}, Co^{2+} \mid Pt$	$Co^{3+} 1\bar{e} \rightleftharpoons Ce^{2+}$	1.82
$H^{+}, O_3, O_2 \mid Pt$	$2H^{+} + O_3 + 2e^{-} \rightleftharpoons , O_2 + H_2O$	2.07
$F^{-} \mid F_2 \mid Pt$	$F_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2F^{-}$	2.87

مثال: یک پیل گالوانی که از الکترود ستاندارد جست، آیون جست و الکترود ستاندارد هایدروجن ساخته شده است، دارای ولتاژ 0.76V در 25^0C است. اگر الکترود ستاندارد هایدروجن کتود باشد، پوتانشیل ستاندارد $Zn - Zn^{2-}$ را محاسبه نمایید.

حل :

در انود $E^0{}_{Ox} = ?$

$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

در کتود $E^0 = 0$

$2e^- + 2H^+ \longrightarrow H_2$

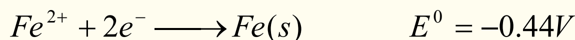
در پیل

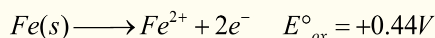
$Zn(s)2H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$

$$E^0{}_{Ox(Zn)} = E^0 - E^0(H_2) = 0.76V - 0 = 0.76V$$

کمیت 0.76V مربوط به پتانشیل ستاندارد اکسیدی شدن Zn است که $E^\circ(Zn) = -0.76V$ می‌باشد.

مطابق به قراردادهای بین المللی پوتانشیل ستاندارد ارجاع شونده‌های مربوط به نیمه تعاملات مختلف در جدول درج می‌گردد که در جدول (1-7) نشان داده شده است. در صورتی‌که نیمه تعامل به شکل اکسیدی شونده به کار برده شود، علامه قیمت آن بر عکس علامه ارجاع شونده به کار می‌برند؛ مثال:


$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe(s) \qquad E^0 = -0.44V$


$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad E^\circ{}_{ox} = +0.44V$

از کمیت‌های درج شده جدول (7 - 1) می‌توان در مورد زیر استفاده نمود.

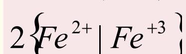
الف – برای محاسبه پوتانشیل ستاندارد پیل.

ب– در مورد پیش بینی خود به خودی بودن تعامل در پیل.

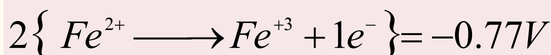
ج – مقایسه قدرت نسبی اکسیدیشن (Oxidation) فلزات و مرکباتی که نیمه تعاملات اکسید یشن آن در جدول (7 - 2) درج است.

د – مقایسه قدرت نسبی ارجاعی (Reduction) فلزات و مرکباتی که نیمه تعاملات ارجاعی آن در جدول (1-7) درج است.

مثال : با استفاده از جدول (7 - 1) ولتاژ ستاندارد پیل دارای ساختمان زیر را محاسبه کنید:

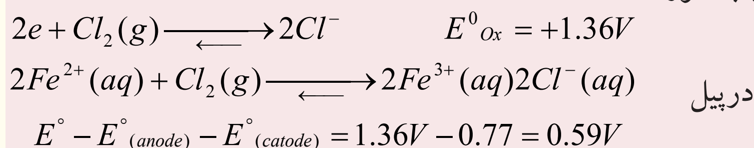

$2\{Fe^{2+} | Fe^{+3}\}$

حل: از جدول (7 – 1) حاصل می‌شود که:


$2\{ Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{+3} + 1e^- \} = -0.77V$

در جدول (7 - 1) نیمه تعاملات ارجاعی و پوتانشیل ستاندارد ارجاعی (Reduction) مشخص

گردیده است، در صورتی که نیمه تعاملات اکسیدشن مطلوب باشد، علامهٔ مربوطه کمیت ولتاژ معکوس در نظر گرفته می‌شودبه طور مثال:



$$2e + Cl_2(g) \rightleftarrows 2Cl^- \qquad E^0{}_{Ox} = +1.36V$$

$$2Fe^{2+}(aq) + Cl_2(g) \rightleftarrows 2Fe^{3+}(aq)2Cl^-(aq) \qquad \text{درپیل}$$

$$E^\circ - E^\circ{}_{(anode)} - E^\circ{}_{(catode)} = 1.36V - 0.77 = 0.59V$$

قابل یاد آوری است این که نیمه تعامل اکسید یشن در انود با 2 ضرب شده؛ لاکن پوتانشیل Oxidation آن با 2 ضرب نمی‌شود؛ زیرا ولتاژ لازم برای Reduction یا Oxidation یک ماده مستقل از مقدارآن ماده بوده که در فصل هشتم توضیح می گردد.

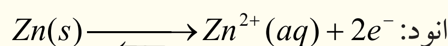
یاد آوری: ولتاژ را که یک پیل به میان می‌آورد، مستقل از مقدار (ستخیو متری) مواد اولیه و محصول تعامل در پیل است؛ زیرا ولتاژ پیل فقط به ماهیت و حالت مواد اولیه و محصول تعامل وابسته است.

۷-۶: پیل‌های تر و خشک (بتری‌های تجارتی)

تعداد از پیل‌های گالوانیک را روزمره به حیث مولد برق، منبع و انرژی برقی مورد استفاده قرار می‌دهند که بعضی از آن‌ها در زیر یاد آور می‌شویم:

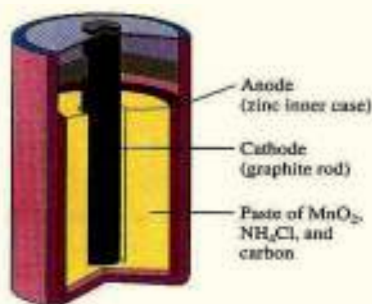
بتری خشک

بتری‌های خشک (بتری‌های معمولی $1.57V$ به اندازه‌های بزرگ، کوچک، متوسط) مثال خوبی از پیل‌های گالوانیک است. بد نه و ساختمان استوانه یی شکل بتری خشک از جست ساخته شده است که انود پیل را تشکیل می‌دهد. در موقع جریان مستقیم برق از بتری، فلز جست اکسیدی شده و الکترون‌ها را آزاد می‌نماید:



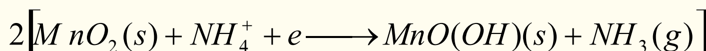
انود: $Zn(s) \rightleftarrows Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

میله کاربن (گرافیت) به حیث کتود، در داخل بتری قرار دارد. و اطراف آن را توسط خمیره از مواد NH_4Cl, MnO_2 و $SnCl_2$ پوشانیده اند، بین کتود و استوانه جستی یک غشاء نیمه قابل نفوذ وجود دارد، شاید در این نوع بتری تعامل زیر صورت می گیرد. (تعاملات داخل این بتری به طور کل شناخته نشده است)

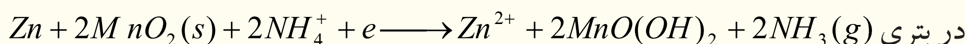


شکل (7 - 3) بتری خشک:

در کتود:



$$2\left[MnO_2(s) + NH_4^+ + e \longrightarrow MnO(OH)(s) + NH_3(g)\right]$$

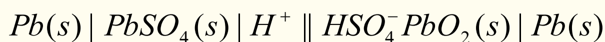


در بتری $Zn + 2MnO_2(s) + 2NH_4^+ + e \longrightarrow Zn^{2+} + 2MnO(OH)_2 + 2NH_3(g)$

کتیون های جست از غشای نیمه قابل نفوذ عبور کرده با آمونیای حاصله در کتود تعامل می‌نماید.

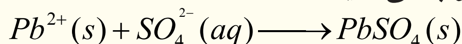
بتری سربی

یکی از مهم‌ترین وسایل غرض ذخیره سازی انرژی عبارت از بتری سربی است که تصویر آن در شکل (7 - 4) نشان داده شده است و طور زیر ارائه می‌دارند:



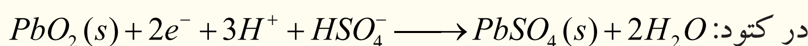
$$Pb(s)\,|\,PbSO_4(s)\,|\,H^+\,||\,HSO_4^- PbO_2(s)\,|\,Pb(s)$$

انود بتری سربی به طور کل چارج شده و از یک لوحه سربی با سطح اسفنجی ساخته شده است. زمانیکه pb اکسیدی می گردد به pb^{2+} تبد یل شده و با آیون SO_4^- تعامل نموده، مرکب $PbSO_4$ را تشکیل و این مرکب در سطح اسفنجی شکل انود رسوب می‌نماید:



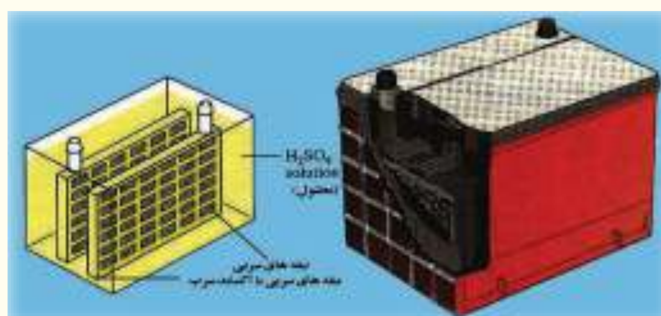
$$Pb^{2+}(s)+SO_4^{2-}(aq)\longrightarrow PbSO_4(s)$$

کتود این پیل نیز از یک لوحه سربی ساخته شده که سطح آن توسط اکساید سرب PbO_2 پوشانیده شده است. تعاملات در کتود قرار زیر است:

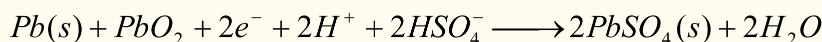


در کتود: $PbO_2(s)+2e^-+3H^++HSO_4^-\longrightarrow PbSO_4(s)+2H_2O$

بدین اساس زمانی که از بتری چارج شده جریان برق استحصال می گردد، تعامل زیر در آن صورت می گردد:

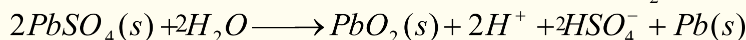


شکل (7 - 4) بتری سربی



$$Pb(s)+PbO_2+2e^-+2H^++2HSO_4^-\longrightarrow 2PbSO_4(s)+2H_2O$$

$PbSO_4$ جامد در هر دو الکترود تشکیل شده و بالای لوحه‌های سربی رسوب نموده، H^+ و HSO_4^- محلول به مصرف می‌رسد؛ پس زمانی که بتری چارج می گردد، تعامل معکوس در انود و کتود صورت گرفته ودر نتیجه $PbSO_4$ به PbO_2 و Pb فلزی مبدل می گردد:

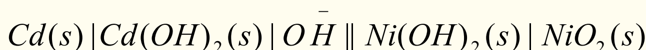


$$2PbSO_4(s)+2H_2O\longrightarrow PbO_2(s)+2H^++2HSO_4^-+Pb(s)$$

H_2SO_4 در بتری نقش اساسی را دارا بوده و باید غلظت آن مرتباً اندازه گیری شود، ولتاژ حاصل از این نوع بتری 2V است. در صورتی که شش عدد آن به طور مسلسل با هم پیوست گردد، بتری 12V برای موتورها حاصل می گردد:

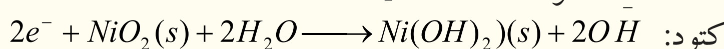
بتری نکل - کدمیم

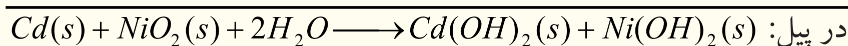
از بتری‌های نکل- کدمیم در ساعت و ماشین‌های حساب استفاده به عمل می‌آورند که بعضی از آن‌ها قابل چارج شدن نیز می‌باشند. این بتری‌ها نسبت به بتری‌های سربی سبک بوده و به صورت زیر ارائه می گردند:


$$Cd(s)\,|\,Cd(OH)_2(s)\,|\,O\bar{H}\,\|\,Ni(OH)_2(s)\,|\,NiO_2(s)$$

در بتری‌های مذکور در موقع استفاده تعاملات زیر صورت می گیرد:


انود: $Cd(s)+2O\bar{H}\longrightarrow Cd(OH)_2(s)+2e^-$

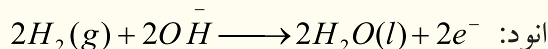

کتود: $2e^- + NiO_2(s)+2H_2O\longrightarrow Ni(OH)_2)(s)+2O\bar{H}$

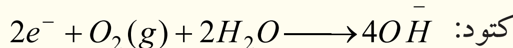

در پیل: $Cd(s)+NiO_2(s)+2H_2O\longrightarrow Cd(OH)_2(s)+Ni(OH)_2(s)$

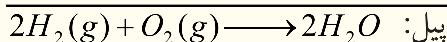
یکی از خصوصیات مهم این نوع بتری‌ها طوری است که ولتاژ آن در تمام مدت کار ثابت را انجام می‌دهد تا تقریباً به طور کامل خالی گردد؛ زیرا غلظت آیون‌ها در داخل پیل در موقع استفاده تغییر نمی‌نماید.

پیل سوختی (Fuel cell)

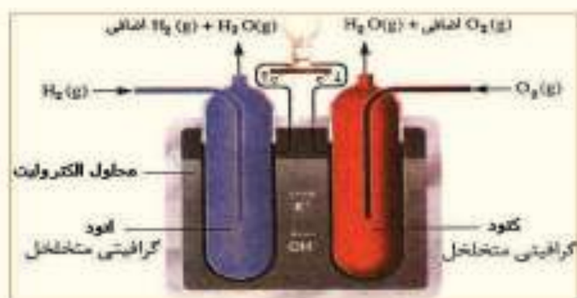
پیل که در آن مواد اولیه به طور مداوم داخل پیل شده و باعث تولید انرژی برقی می گردد، به نام پیل سوختی یاد می‌شود که نمونه آن در شکل (7 - 5) دیده می‌شود. در این نوع پیل‌ها گازهایدروجن و آکسیجن به مصرف رسیده، آب تولید می گردد. الکترودهای آن‌ها از کاربن متخلخل همراه به کتلیزاتور پلاتین و یا نقره و یا بعضی د یگر فلزات انتقالی ساخته شده است و تعاملات در الکترودها قرار زیر است:


انود: $2H_2(g)+2O\bar{H}\longrightarrow 2H_2O(l)+2e^-$


کتود: $2e^- + O_2(g)+2H_2O\longrightarrow 4O\bar{H}$


پیل: $2H_2(g)+O_2(g)\longrightarrow 2H_2O$

این نوع پیل مولد انرژی مورد استفاده در عرصه‌های مختلف است.



شکل (7 – 5) پیل سوختی

۷ – ۷: تاثیرات غلظت بالای ولتاژ پیل

ولتاژ حاصل در یک پیل ولتا به غلظت مواد اولیه و محصول رابطهٔ مستقیم دارد، رابطهٔ این دو کمیت را می‌توان توسط یک معادله ارائه کرد، پیل ستاندرد Zn – Cu دانیل $Zn(s)\,|\,Zn^{2+}\,\|\,Cu^{2+}\,|\,Cu(s)$ را در نظرمی گیریم: در 25^0C ولتاژ پیل 1.10V است؛ اما اگر غلظت محلول Zn^{2+} و Cu^{2+} کمتر از یک باشد، ولتاژ پیل چقدر خواهد بود؟

در تعامل $Zn(s)+Cu^{2+}\longrightarrow Zn^{2+}+Cu(s)$ قوهٔ محرکه پیل به غلظت آیون‌های Cu^{2+} و Zn^{2+} رابطه دارد؛ بنابر این ولتاژ 1.1V فقط مربوط به حالتی است که غلظت هر یک از آیون‌ها مساوی به یک واحد باشد.



خلاصهٔ فصل هفتم

* الکتروشیمی مطالعهٔ تبدیل انرژی کیمیاوی به انرژی برقی (پیل گلوانیک) وبرعکس آن تبدیل انرژی برقی به انرژی کیمیاوی (الکترولیز) است.

* عایق برق: عبارت از موادی اند که جریان برق از آن‌ها عبور کرده نمی‌تواند، مثال آن‌ها را می توان رابر، چوب خشک، تیل وغیره نام برد.

* اجسامی که جریان برق از آن‌ها عبور می‌نماید، به نام اجسام هادی یاد می‌شوند.

* هادی‌ها که جریان برق را به شکل محلول از خود اجازهٔ عبور می‌دهند، به نام الکترولیت یاد می‌شوند که مثال آنهارا می‌توان محلول نمک‌ها، تیزاب‌ها والقلی‌ها ارائه کرد.

* تعامل اکسیدیشن عبارت از نصب اکسیجن بوده که به صورت عموم تعاملات اکسیدیشن عبارت از تعاملات کیمیاوی است که یکی از اجزا ویا مالیکول‌های مواد تعامل کننده الکترون‌ها را از دست داده و چارج مثبت آن بالا می‌رود.

* کلمه رید کشن یا ارجاع عبارت از نصب هایدروجن در یک تعامل کیمیاوی بوده؛ اما به صورت عموم پایین آمدن چارج مثبت و بالا رفتن چارج منفی را به نام عملیه ارجاع یا (Reduction) یاد می‌نمایند.

* پیل برقی کیمیاوی یا (Electro Chemistrycell) وسیله یی است که در آن انرژی کیمیاوی به انرژی برقی و انرژی برقی به انرژی کیمیاوی مبدل می گردد.

* مقدار کار برای انتقال چارج برقی (q) از یک نقطه (از یک الکترود) به نقطه دیگر (الکترود دیگر) مستقیماً متناسب به تفاوت پوتانشیل بین آن دو نقطه است.

* بیشتر به حیث واحد مقدار برق فارادی (Faraday) را به کار می‌برد. عدد فارادی مقدار برقی است که معادل به چارج یک مول الکترون است و مساوی به 96500Cاست.

* آن الکترود را ستاندرد می‌نامند که تمامی اجزای نیمه پیل آن ستاندارد و معیاری باشد.

* ولتاژ را که یک پیل به میان می‌آورد، مستقل از مقدار (استخیو متری) مواد اولیه و محصول تعاملی در پیل است؛ زیرا ولتاژ پیل فقط به ماهیت و حالت مواد اولیه و محصول تعامل وابسته است.

* قوهٔ محرکهٔ یک پیل عبارت از مجموعه الجبری پوتانشیل کتود و انود است.

* الکترود ستندرد هایدروجن عبارت است از محلول یک مولر از آیون‌هایدروجن همراه با گازهایدروجن در فشار یک اتموسفیر در اطراف فلز پلاتین به حرارت $25\,^{\circ}C$ درجهٔ سانتی گراد است.

* ولتاژ را که یک پیل به میان می‌آورد، مستقل از مقدار (استخیو متری) مواد اولیه و محصول تعاملی در پیل است؛ زیرا ولتاژ پیل فقط به ماهیت و حالت مواد اولیه و محصول تعامل وابسته است.

سؤال‌های فصل هفتم

سؤالات چهار جوابه

1 -موادی که جریان برق از آن‌ها عبور کرده نمی‌تواند، به نام ---- یاد می‌شوند.

الف) هادی ب) نیمه هادی ج) نیمه عایق د) هیچکدام

2 - هادی نوع اول : نوع هادی‌های اند که:

الف) دارای الکترون‌ها آزاد اند، ب) جریان برق را یکسان وملایم عبور می‌دهند ج) الف وب د) هیچکدام

3 - هرقدر که محلول رقیق باشد، به همان اندازه هدایت برقی آن ----- است:

الف) زیاد ب) کم ج) متوسط د) به غلظت ارتباط ندارد

4 - پیل برقی کیمیاوی وسیله ای است که در آن ----- مبدل می گردد.

الف) انرژی کیمیاوی به برقی ب) انرژی برقی به کیمیاوی ج) الف وب هردو، د) هیچکدام

5 - مقدار کار برای انتقال چارج برقی (q) از یک نقطه (از یک الکترود) به نقطه دیگر (الکترود دیگر) توسط کدام فورمول محاسبه می‌شود؟

الف) $W = q \cdot V$ ب) تفاوت پتانشیل X در چارج = کار برقی ج) الف وب د) هیچکدام

6 - در انود کدام یکی از تعامل زیر صورت می گیرد؟

الف) اکسید یش ب) ارجاع ج) 4 ریدوکشن د) ب وج هردو

7 -یکی از مهمترین وسایل غرض ذخیره سازی انرژی عبارت --- است.

الف) بتری کدمیم – نکل ب) بتری سربی ج) نکلی د) هیچکدام

8 -ولتاژالکترود ستندرد هایدروجن --- قبول شده است.

الف) 1 ب) 2 ج) 4 د) صفر

9 -پیل که در آن مواد اولیه به طور مداوم داخل پیل شده و باعث تولد انرژی برقی می گردد، به نام ------ یاد می‌شود.

الف) پیل سوختی ب) پیل سربی ج) پیل خشک د) پیل غلظتی

10 -قوهٔ محرکهٔ یک پیل عبارت از مجموعهٔ الجبری پوتانشیل ------ است.

الف) انود ب) کتود ج) قوهٔ محرکه د) الف وب هردو درست است.

11 -ولتاژ را که یک پیل به میان می‌آورد، مستقل از مقدار (استخیو متری) --- در پیل است:

الف) مواد اولیه تعامل ب) حصول تعاملی ج) الف وب هردو د) هیچکدام

سؤالات تشریحی

1 - در پیل‌های زیر انود و کتود و معادلات نیمه تعاملات اکسیدیشن و ریدکشن را تحریر دارید:

$Fe \mid Fe^{2+}(aq) \parallel Fe^{3+}(aq) \mid Fe$

$Ni(s) \mid Ni^{2+}(aq) \parallel HCl(aq) \mid H_2(g) \mid Pt(s)$

$Agi(s) \mid Ag^{1+}(aq) \parallel Cl^-(aq) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$

2 - تبدیل $PdCl_4^{2-}$ به pd می‌تواند I^- را به I_2 اکسیدی نماید؛ اما Ag را به Ag^+ اکسیدی کرده نمی‌تواند. مقدار پوتانشیل رید کشن $PdCl_4^{2-}$ را محاسبه نمایید.

3 - برای چهار فلز A,B,C,D خواص زیر مشخص گردیده است:

الف- A و C با اسید کلوریک یک مولره تعامل کرده H_2 را آزاد می‌سازد.

ب- زمانی که C با محلول‌های آیونی فلزات اضافه گردد، B,A,D تشکیل می گردد.

ج- D آیون B^{n+} را ارجاع ساخته و فلز B و D^{n+} را تولید می‌نماید. با در نظرداشت آگاهی‌های بالا چهار فلز را به ترتیب افزایش قد رت ارجاعی ترتیب نمایید.

4 -مواد اکسیدی کنندهٔ زیر موجود است $H_2O_2, F_2(g), Cl_2, O_2(g), MnO^{1-}{}_4(aq)$.

الف- کدام یکی از اکسیدی کنندهٔ بالا قدرت اکسید یشن وابسته به pH دارد و کدام یکی آیون‌ها قدرت غیر وابسته اکسید یشن را به pH دارد.؟

ب- اکسید کننده‌های بالا در کدام محیط (تیزابی و یا قلوی) قابلیت اکسیدی کننده زیاد تر دارد؟هر یک را توضیح دهید.

5 - با درنظرداشت جدول پوتانشیل ستاندارد مواد ارجاعی برای نیمه تعاملات، توضیح نمایید که:

الف- موادی که Fe^{3+} را به Fe ارجاع می‌نمایید؛ ولی Fe^{3+} را به Fe ارجاع کرده نتواند، کدام است؟

ب- موادی که Fe^{3+} را به Fe^{2+} ارجاع ساخته؛ اما Fe^{3+} را به Fe ارجاع ساخته نتواند، کدام است؟

ج- آیا Zn (s) می‌تواند Al^{3+} را تعویض نمایید.

د- آیا $O_2(g)$ می‌تواند $Mn^{2+}(aq)$ را به MnO_2 در محلول اسیدی مبدل سازد؟

6 -ولتاژ پیل‌های زیر را محاسبه نمائید.

الف- $Zn \mid Zn^{2+}(1molar) \parallel Fe^{2+}(1\cdot10^{-3}molar) \mid Fe$

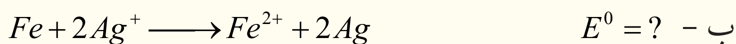
ب - $Cu(s) \mid CuCl_2(1{,}2molar) \parallel Cl^{1-}(2{,}4molar) \mid Cl_2(1atm)Pt(s)$

7 – به کمک پوتانشیل ستندرد جدول 7 - 1 کتاب درسی ولتاژ پیل ذیل را محاسبه کنید :

$Pt(s) \mid Fe^{2+} \mid Fe^{3+} \parallel Cl^- \mid Cl_2(g) \mid Pt(s)$

8 - E^0 پیلی را دریافت کنید که تعامل زیر در آن صورت گرفته باشد:


الف- $E^0 = ?$ $Fe^{2+}(aq) + Mg \longrightarrow 2Fe + Mg^{+}(aq)$


ب - $E^0 = ?$ $Fe + 2Ag^{+} \longrightarrow Fe^{2+} + 2Ag$

9 - با استفاده از جدول 7 - 1 پیشبینی کنید که محلول یک مولر HNO_3 می‌تواند فلز طلا را در خود حل و Cu^{3+} را تولید کند؟

تجزیه برقی (Electrolysis)

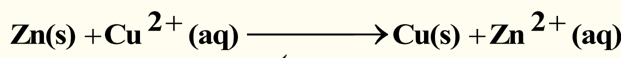


عملیهٔ تجزیهٔ یک مرکب را توسط جریان برق به نام الکترولیز یاد می‌نمایند، دراین عملیه انرژی کیمیاوی به انرژی برقی تبدیل می گردد. دراین جا پرسش پیدا می‌شود که کدام وسایط می‌توانند عملیهٔ بالا را انجام دهد؟ پیل‌های الکترولیتیکی چیست؟ تعاملات الکترولیز کدام نوع تعاملات است؟ در کدام عرصه‌ها می‌توان از تعاملات الکترولیز استفاده کرد؟ قانون مقداری الکترولیز کدام مطالب را می‌آموزاند؟ با مطالعهٔ این فصل می‌توان به پرسش‌های بالا و امثال آن‌ها پاسخ ارائه کرد.

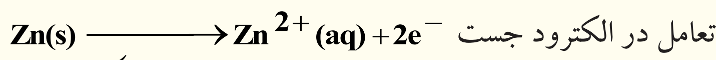
۸ –۱: پیل‌ها ی الکترولیتیکی

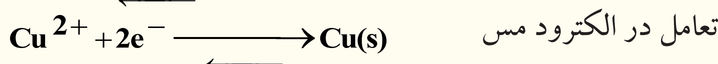
پیلی که انرژی برقی را به انرژی کیمیاوی مبدل می‌سازد، به نام پیل ظرف الکترولیز یاد می گردد و عملیهٔ تجزیه یک مرکب را توسط جریان برق به نام الکترولیز یاد می‌نمایند، دراین عملیهٔ انرژی کیمیاوی به انرژی برقی تبدیل میکردد.

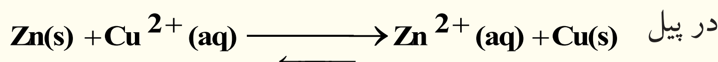
هرگاه از یک مرکب آیونی به حالت مذابه ویا از یک محلول الکترولیت، جریان برق عبور داده شود، یک تغییر کیمیاوی رونما می گردد که به نام الکترولیز یاد می‌شود. یک نوع دستگاه الکترولیز نیز موجود است که عبارت از پیل‌های حجره الکترولیز (Electrolytic cell) است، در این نوع پیل‌ها با تأمین انرژی برقی از منابع خارجی تعامل کیمیاوی صورت می گیرد؛ به طورمثال: پیل دانیل را در نظر می گیریم در حالت ستندرد ولتاژ آن $1.10V$است و الکترون‌ها از الکترود Zn انود از طریق مدار خارجی (ترکیب خارجی) به الکترود کتود جریان داشته، در نتیجه تعامل خود به خودی صورت می گیرد:


$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightleftharpoons Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$$

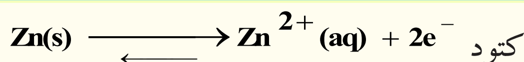
در صورت که جریان برق را به ولتاژ $1.09V$ از طریق مولد خارجی به جهت مخالف در دوره پیل دانیل وارد نماییم، در این صورت چون ولتاژ پیل $1.10V$است و نسبت به جریان مخالف زیاد تر می‌باشد، تعامل خود به خودی انجام شده و الکترون‌ها از الکترود جست به الکترود مس جریان پیدا می کند، در صورتی که ولتاژ مولد خارجی $1.10V$باشد، دراین صورت تعادل الکترودها برقرار گردیده و به صورت عموم تعاملات در هردو سمت یکسان صورت می گیرد و این میخانیکیت عمل پوتنسیو متری برای اندازه گیری ولتاژ است:

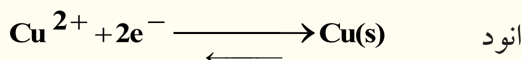

تعامل در الکترود جست $Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

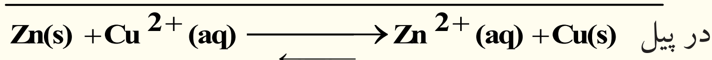

تعامل در الکترود مس $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$


در پیل $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

در صورتی که ولتاژ مولد خارجی را در سمت مخالف بزرگتر از $1.1V$(به طورمثال: $1.2V$) بلند ببریم، الکترون‌ها از سمت الکترود Zn جریان پیدا نموده، این الکترود به شکل کتود خود را تبارز داده و همزمان الکترون‌ها از الکترود مسی خارج شده و الکترود مذکور شکل انود را اختیار می کند، چنین نوع پیل را به نام پیل حجره الکترولیز یاد می‌نمایند و تعاملات انجام شده در پیل حجره الکترولیز قرار زیر است:

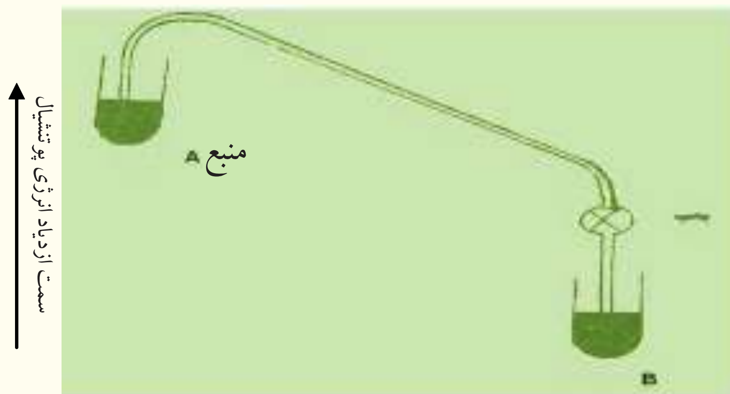






در عمل می‌توان قرار توضیح‌های بالا هر پیل گالوانی را به پیل حجره الکترولیز تبد یل کرد.

برای توضیح تعاملات در پیل گالوانیک و حجره الکترولیز می‌توان مواد اولیه و محصول آن‌ها را به صورت دو منبع آب نیمه پر در ظرف قرار شکل (8 - 1).در نظر گرفت، طوری که از این ظروف یکی در سطح بلند نظر به دیگر قرار داشته باشد، در این صورت سیفون آب ایجاد شد ه و آب به طور خود به خودی از منبع بلند A به منبع B جریان پیدا می‌کند، در صورتی که خواسته باشیم تا آب از منبع B به منبع A جریان پیدا نماید، لازم است تا از یک پمپ استفاده نمائیم و اگر عمل پمپ قطع گردد، آب دوباره از منبع A به منبع B جریان پیدا می‌نماید.



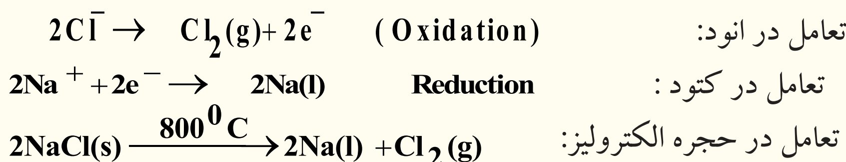
شکل (8 - 1) تشبه عمل پیل گلوانیک وحجره الکترولیز با دو منبع آبی باداشتن اختلا ف ارتفاع.

به اساس عملیهٔ الکترولیز در صنعت عناصر و مواد کیمیاوی را به دست می‌آورند.

۸ – ۲ : الکترولیز مذابهٔ نمک طعام

به حرارت $801°C$ شبکهٔ بلوری نمک طعام شروع به ذوب شدن نموده وتا ختم عملیهٔ ذوب حرارت ثابت باقی می‌ماند. سودیم کلوراید ذوب شده به خوبی جریان برق را اجازهٔ عبور می‌دهد؛ اگر دریک ظرف فلزی الکترود کاربنی به حیث انود قرارداده شود و ظرف فلزی به حیث کتود به کاربرده شود و دربین آن نمک ذوب شده قرار گیرد، در این صورت اگر انود وکتود به منبع جریان برق وصل گردد، آیون سودیم (Na^+) به کتود وآیون کلوراید (Cl^-) به انود می‌رود. آیون‌های سودیم در کتود فلزی جدار ظرف الکترون را حاصل وبه اتوم‌های سودیم مبدل وبه شکل جرقه یی به شعلهٔ زرد رنگ آشکار می‌گردد، این شعله در نتیجهٔ تعامل سودیم با آکسیجن به میان می‌آید؛ به طورمثال: از الکترولیز مذابهٔ نمک طعام (در حدود حرارت $801°C$) گاز کلورین و فلز

سودیم را قرار معادلهٔ زیر را می‌توانیم به دست بیاوریم:

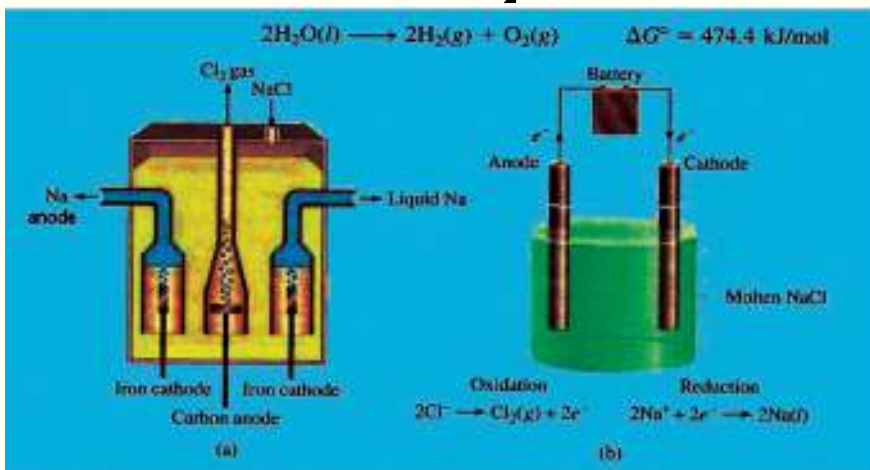


تعامل در انود: $2Cl^- \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$ (Oxidation)

تعامل در کتود : $2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na(l)$ Reduction

تعامل در حجره الکترولیز: $2NaCl(s) \xrightarrow{800^0C} 2Na(l) + Cl_2(g)$

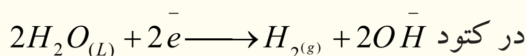
شکل زیر



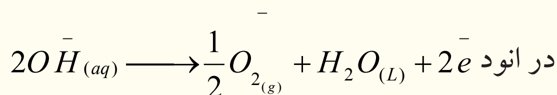
شکل (8 – 2) حجره الکترولیز نمک طعام مذابه

۸ – ۳ : تعاملات الکترولیز در محیط‌های آبی

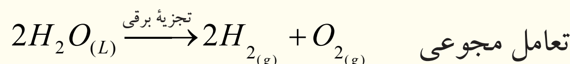
تجزیهٔ برقی آب مقطر به انرژی بیشتر ضرورت دارد، لذا جهت سرعت عمل الکترولیز آب در آن یک مقدار کم (تیزاب، القلی و یا نمک) علاوه می نماییم. تا عملیهٔ الکترولیز به خوبی انجام شود. مثلاً



در کتود $2H_2O_{(L)} + 2\bar{e} \longrightarrow H_{2(g)} + 2O\bar{H}$



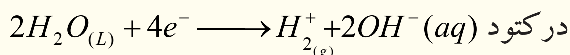
در انود $2O\bar{H}_{(aq)} \longrightarrow \frac{1}{2}O_{2(g)} + H_2O_{(L)} + 2\bar{e}$



تعامل مجوعی $2H_2O_{(L)} \xrightarrow{\text{تجزیهٔ برقی}} 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$

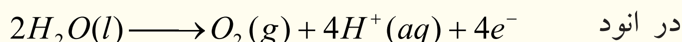
عملیهٔ الکترولیز را می‌توان در محیط تیزابی و القلی انجام داد.

طوری که در شکل زیر مشاهده می گردد، آب در کتود ارجاع ودر انود اکسیدی می گردد:



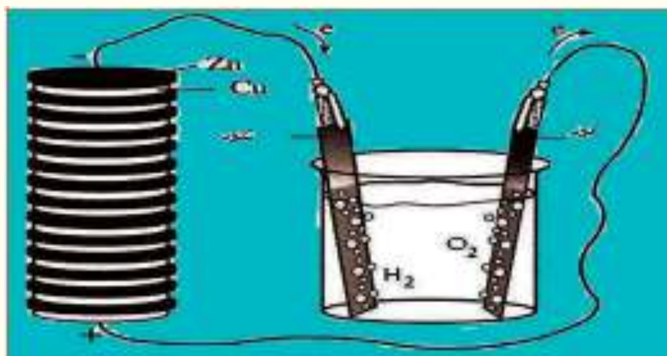
$2H_2O_{(L)} + 4e^- \longrightarrow H_{2_{(g)}}^{+} + 2OH^-(aq)$ درکتود

در انود آب اکسیدی می گردد :



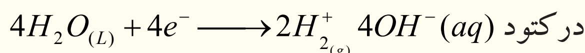
$2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$ در انود

اگرازمعرف‌ها اسید – قلوی در اطراف انود وکتود استفاده گردد، تغییرات رنگ نشان می‌دهد که محلول اطراف انود اسیدی بوده و محلول اطراف کتود قلوی است.

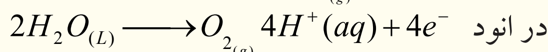


شکل (8 – 3) الکترولیز آب

در یک زمان معین الکترون‌های مصرف شده مساوی به الکترون‌های تولید شده می گردد، دراین صورت تعامل ارجاعی انجام شده و در کتود تعامل ارجاعی دو مرتبه بیشتر از تعامل در انود می‌باشد:

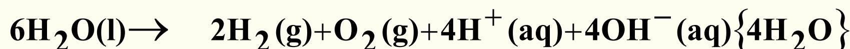


$4H_2O_{(L)} + 4e^- \longrightarrow 2H_{2_{(g)}}^{+}\ 4OH^-(aq)$ درکتود



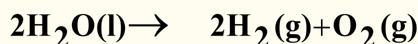
$2H_2O_{(L)} \longrightarrow O_{2_{(g)}}\ 4H^+(aq) + 4e^-$ در انود

معادلهٔ مجموعی دو نیمه تعامل الکترولیز آب قرار زیر است:



$$\mathbf{6H_2O(l) \rightarrow \quad 2H_2(g) + O_2(g) + 4H^+(aq) + 4OH^-(aq) \{4H_2O\}}$$

طوری که دیده می‌شود، تعداد پروتون‌های هایدروجن و انیون‌های هایدروکساید باهم مساوی بوده که باهم ترکیب شده وآب را تشکیل می‌دهند. معادلهٔ عمومی هایدرولیز آب قرار زیر است.



$$\mathbf{2H_2O(l) \rightarrow \quad 2H_2(g) + O_2(g)}$$

ممکن سؤال ایجاد گردد که نقش پوتاشیم نایتریت درین تعامل چیست؟ زیرا در آیون‌های K^+ و NO_3^- کدام تغییری رونما نه گردیده است. قابل یاد آوری است، این که تعامل هایدروجن وآکسیجن در تشکیل آب یک پدیدهٔ خود به خودی بوده واکزوترمیک می‌باشد؛ ازاین سبب در حجرهٔ سوختی برای تولید برق از آن استفاده می‌نمایند، لیکن تعامل رجعی آن خود به خودی نبوده و به اساس الکترولیز امکان پذیر است:

$4H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 2H_2(g) + 4OH^-(aq)\ \varepsilon^0 = -0.89V$ در کتود

$2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \qquad \varepsilon^0 = -2.06V$ در انود

توجه نمایید

پوتانشیال‌های یادشدۀ بالا به این فرضیه حاصل گردیده اند که انود در محلول یک مولر تیزابی وکتود در محلول یک مولر القلی قرار دارد (در آب خالص غلـــظت $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} mol/L$ است). پوتنشیال محصول‌های حجره مساوی به $-2.67V$ است.

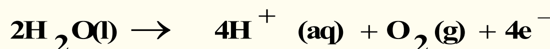
در عمل، اگر الکترودهای پلاتینی این حجره به بتری $6V$ وصل گردد، باز هم هیچ تعاملی صورت نمی‌گیرد؛ زیرا آب خالص دارای آیون‌های بسیار کم می‌باشد و نمی‌تواند جریان برق را از خود عبور دهد تا به ارجاع واکسیدیشن آب کافی باشد؛ ازاین جا نتیجه گیری می‌شود که نمک پوتاشیم نایتریت در این الکترولیز نیز وظیفۀ مشخصی را به عهده گرفته است.

نمک پوتاشیم نایتریت (ویا کدام الکترولیت دیگر) وظیفۀ خنثی نگاه داشتن محلول اطراف الکترودها را از لحاظ چارج به عهده می گیرد. اگر فرض نمایم که KNO_3 موجود نباشد والکترولیز انجام گردد، در این صورت اطراف انود پر از H^+ واطراف کتود پر از OH^- می باشد. دیگر ایونها به اطراف انود وکتود موجود نمی‌باشد، پس الکترولیز آب صورت گرفته نمی‌تواند.

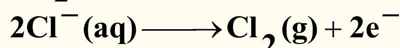
زمانی که KNO_3 در آب حل گردد، آیون‌های K^+ به طرف کتود حرکت کرده و با آیون‌های OH^- حاصل از الکترولیز آب مخلوط می‌شوند. آیون‌های NO_3^- هم به طرف انود حرکت نموده وبه ایون‌های H^+ حاصل از الکترولیز آب مخلوط می‌شوند. به این اساس در هر لحظه ودر هر قسمت محلول تعداد مساوی چارج‌های مثبت ومنفی موجود می‌باشند. پیش بینی نتایج تعاملات الکترولیز در محلول‌های آبی مشکل است؛ زیرا تعاملاتی که در سطح الکترودها انجام می گردد، پیچیده بوده و به ویژه در موقع تشکیل آکسیجن وهایدروجن پیچیده گی زیاد تر را دارا است که در مبحث الکترولیز محلول نمک طعام آن را مطالعه می‌نماییم.

۸ - ۴ : الکترولیز نمک طعام

در الکترولیز نمک طعام، در انود امکان دو تعامل اکسیدیشن زیر موجود است:

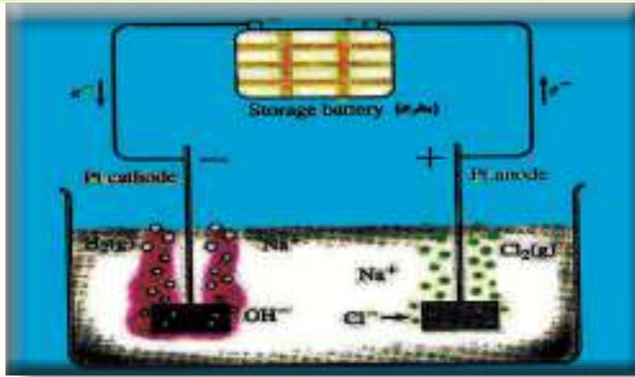


$$2H_2O(l) \rightarrow 4H^+(aq) + O_2(g) + 4e^-$$



$$2Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$$

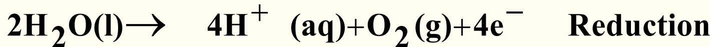
تعامل اکسیدیشن آب ازنظر ترمودینامیک نسبت به Cl^- به ساده گی انجام می گردد وباید آکسیجن تولید گردد؛ لیکن بر خلاف کلورین آزاد می گردد؛ زیرا تعاملات الکترودی بالا العاده پیچیده است:



شکل (8 - 4) پیل الکترولیز نمک طعام.



$2Cl^{-}(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^{-}$ **Oxidation**



$2H_2O(l) \rightarrow 4H^{+}(aq) + O_2(g) + 4e^{-}$ **Reduction**



فعالیت

با استفاده از نتایج الکترولیز نمک پوتاشیم نایتریت ونمک طعام، محصول تعامل الکترولیز $Cu(NO_3)_2$ را پیش بینی کنید و تعامل حجره را بنویسید.

۸ – ۵ : الکترولیز محلول سلفوریک اسید

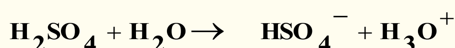
دستگاه الکترولیز را قرار شکل زیر تنظیم نمایید، به کمک سلفوریک اسید، pH محلول را مساوی به یک بسازید، دراین محلول دو الکترود پلاتینی را داخل و به منبع برق و یابتری 6v ولت وصل نمایید، در این صورت حباب‌های گاز از اطراف کتود وانود خارج خواهد شد، زمانی که به اندازهٔ کافی گاز جمع آوری گردید، در این صورت دیده خواهد شد که حجم گاز متصاعد شده در کتود دوچند گاز جمع آوری شده در انود است.

شکل (8 – 5) دستگاه الکترولیز محلول آبی سلفوریک اسید.

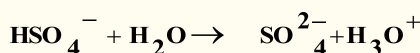
اگر گوگرد نیم سوخته را در لولهٔ کتود نزدیک نماییم، دوباره روشن خواهد شد؛ بنابرین گاز جمع شده در کتود هایدروجن ودر انود آکسیجن می‌باشد.

تعاملات انجام شده در دستگا قرار زیر ارائه می گردد:

تفکیک سلفوریک اسید:

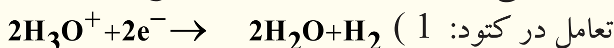


$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+$$



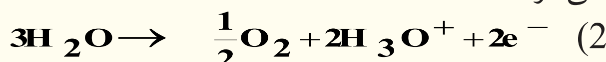
$$HSO_4^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + H_3O^+$$

علت تجمع گازهاید روجن مربوط به ارجاع آیون‌هایدرونیم می‌باشد:



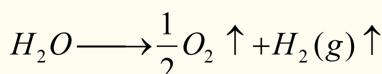
تعامل در کتود: 1) $2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O + H_2$

الکترون‌ها در تعامل بالا توسط مؤلد تهیه می گردد. در انود هر مالیکول آب دو الکترون را از دست داده، تجزیه می گردد:



2) $3H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H_3O^+ + 2e^-$

در هرثانیه تعداد الکترون‌های که در انود تولید می گردد، مساوی به تعداد الکترون‌های مصرف شده در انود است، (این الکترون‌ها به وسیلهٔ مدار به داخل پیل گردیده ودرآن جا تعامل رجعی را انجام می‌دهد). حاصل جمع الجبری تعاملات (1) و(2) قرار زیر است:

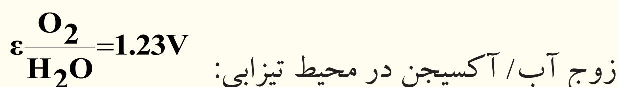


$$H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 \uparrow + H_2(g) \uparrow$$

تعامل بالا اندوترمیک بوده وانرژی ضروری تعامل را مؤلد برق تأمین می‌نماید.

در محلول علاوه از آب و آیون‌های هایدرونیم، آیون‌های HSO_4^-, SO_4^{2-} و $S_2O_8^{2-}$ نیز تولید می‌شود.

الف – ارجاع شده گانی که می‌توانند در محیط تیزابی ارجاع گردند:



زوج آب/ آکسیجن در محیط تیزابی: $\varepsilon \frac{O_2}{H_2O} = 1.23V$

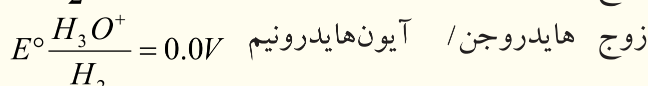


زوج آیون سلفیت/ بای سلفیت $\varepsilon \frac{S_2O_8^{2-}}{SO_4^{2-}} = 2.01V$

ب – اکسیدی شده گانی که می‌توانند در کتود ارجاع گردند:



زوج سلفر دای اکساید /آیون سلفیت $\varepsilon \frac{SO_4^{2-}}{SO_2} = 0.171V$

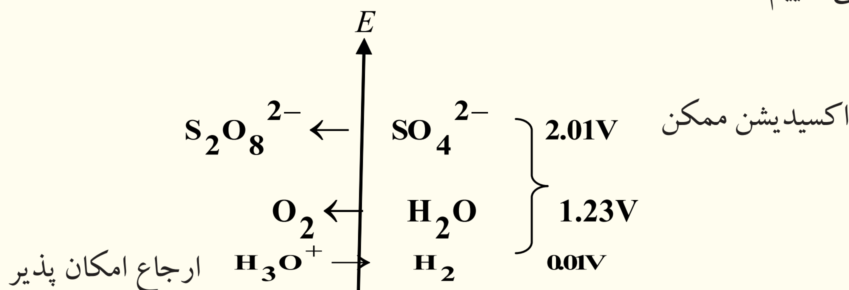


زوج هایدروجن/ آیون‌هایدرونیم $E^\circ \frac{H_3O^+}{H_2} = 0.0V$

در تعاملات کیمیاوی ممکن آیون سلفیت به سلفر دای اکساید مبدل گردد؛ اما این تعامل در محلول

آبی سلفوریک اسید در حجرهٔ الکترولیز امکان پذیر نمی‌باشد و در عمل امکان پذیر نیست؛ بنابراین در کتود تنها ارجاع آیون‌های هایدرونیم صورت می‌گیرد.

در مورد تعاملات انودی، پوتانشیال زوج‌ها را برحسب قیمت صعودی آن‌ها در جدول نوشته و باهم مقایسه می‌نماییم :



از سلسلهٔ بالا نتیجه می‌شود که آب با پوتنشیال 1.23V به آسانی نسبت به آیون‌های SO_4^{2-} اکسیدی می‌شوند و در عمل نیز مشاهده گردید که در انود متصاعد می‌گردد.

بنابر این گفته می‌توانیم که: در انود موادی اکسیدی می‌گردد که پوتانشیال کمتر داشته باشند.

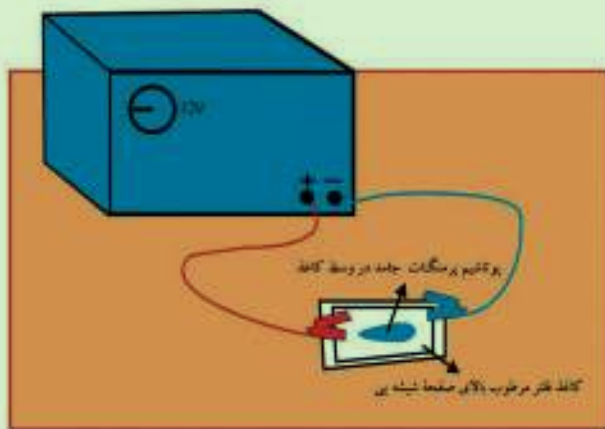
فعالیت اول

امتحان حرکت آیون‌ها

برای این که حرکت آیون‌ها را در عملیهٔ الکترولیز مشاهده کرده بتوانیم، از آیون‌های رنگه استفاده کرده می‌توانیم.

الف) پوتاشیم پر منگنات ($KMnO_4$)

مطابق به شکل زیر سامان ووسایل را تهیه نمایید:



توسط پنس چند بلور پوتاشیم پرمنگنات را در وسط کاغذ فلتر مرطوب قرار دهید، جریان برق را الی مدت 20 دقیقه از آن عبور دهید. (ایون‌های پوتاشیم بی رنگ و ایون‌های پرمنگنیت ارغوانی هستند)

کدام تغییراتی را در روی کاغذ مشاهده خواهید نمود؟ آیون‌های منگان به سمت کدام الکترود خواهد رفت؟

چه فکر می کنید!؟ آیون‌های منگانیت چارج منفی را دارا است ویا اینکه چارج مثبت را دارا می‌باشند؟ چرا؟

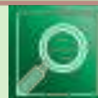
ب) مس کرومایت ($CuCr_2O_4$)

دستگاه را قرار شکل زیر آماده نمایید، از دستگاه جریان برق را عبور دهید تا شما بتوانید رنگ‌های نزدیک به الکترودها را مشاهده نمایید. (آیون‌های مس رنگ آبی و آیون‌های کرومات رنگ زرد را دارااند).

1 – کدام رنگ را در انود می‌بینید؟

2 – کدام رنگ را در کتود می‌بینید؟

3 – کدام آیون‌ها در کتود جذب می گردد؟



فعالیت دوم

سرکیت را مانند شکل زیر عیار سازید، به طور حتمی تجربه را خود شاگردان انجام دهند،

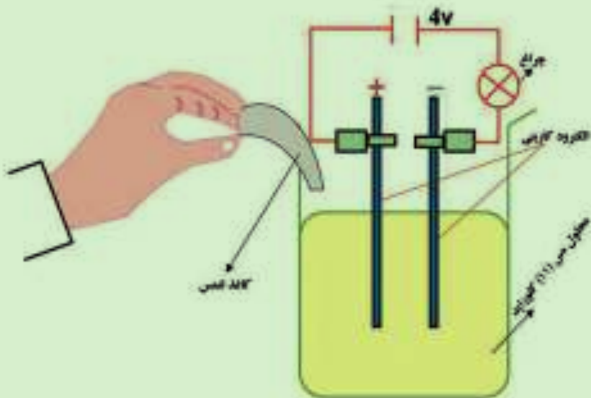
1 – به اطراف الکترودها کدام مواد جمع می گردد؟

2 – گاز آزاد شده را ازطریق انود توسط لتمس مرطوب آزمایش نمایید. بعد از تشخیص جریان برق را قطع نمایید:

– چه اتفاقی در کاغذ لتمس میافتد؟

– کدام گاز آزاد خواهد شد؟

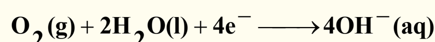
– الکترود منفی را از ظرف الکترولیز خارج نمایید و به سطح آن نگاه کنید، علت تغییر رنگ سطح این الکترود چیست؟



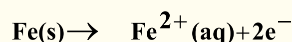
۸ –۶: ملمع کاری و محافظت کتودهای فلزی زیر زمینی

یکی از موارد استعمال پیل ولتا عبارت از ملمع کاری و محافظت لوله‌های نفت و گاز و غیره مخازن فلزی است که بیشتر از آهن و فولاد ساخته می‌شوند.

مالیکول‌های اکسیجن هوا به کمک رطوبت سبب اکسید یشن آهن قرار معادلات زیر شده و فرسایش را متحمل می‌شوند:



$$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$$



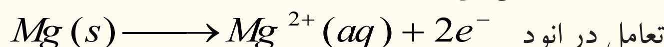
$$Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$$



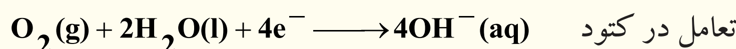
$$2Fe(OH)_2 + O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3 \cdot H_2O(s) + 2H_2O(l)$$

از معادلات بالا نتیجه گیری می‌شود که آهن اکسیدی شده و الکترون‌های آن باعث تعامل ارجاعی می گردد.

برای جلوگیری از فرسایش نل‌های زیر زمینی و دیگر موارد از فلزی که قدرت ارجاع کننده گی آن از آهن زیاد تر است (به طورمثال: Mg) استفاده به عمل می‌آورند و یک پیل ولتا که در آن میلهٔ مگنیزیم انود و لولهٔ آهن کتود است، تشکیل می گردد. در این پیل خاک مرطوب نقش الکترولیت یا پل نمکی را ایفا نموده و قرار تعامل زیر فلز مگنیزیم به عوض آهن اکسیدی شده و از فرسایش لولهٔ فلزی آهن جلوگیری به عمل می‌آید:



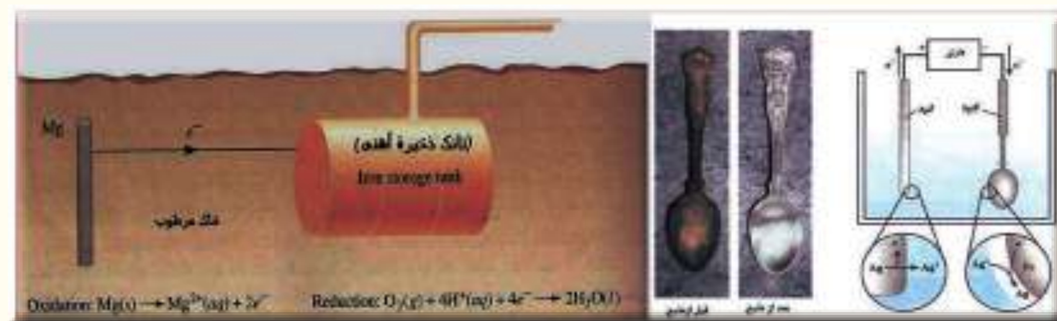
$$Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2e^- \quad \text{تعامل در انود}$$



$$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq) \quad \text{تعامل در کتود}$$

در نتیجهٔ گذشت زمان میله فلزی مگنیزیم به مصرف رسیده و باید عوض آن میلهٔ دیگر آن جایگزین گردد، این شیوه حفاظت فلزات را به نام حفاظت کتودی یاد می‌نمایند. شکل (8-6) را ملاحظه نمایید.

طریقه دیگر حفاظت فلزات ملمع کاری فلزات توسط فلزات د یگر بوده که در این طریقه، فلزی که ملمع می‌گردد به حیث کتود به کار رفته، به حیث انود و ماده الکترولیت از فلز دیگر و نمک آن استفاده به عمل می‌آید.



شکل (8 - 6) ملمع ظرف‌های نان خوری

شکل (8 - 7) حفاظت کتود تانک آهنی زیر زمینی

۸ -۷: قانون مقداری الکترولیز یا قانون فارادی

دراین مبحث می‌خواهیم تعاملات الکترولیتی را از نظر ستخیو متری(مقداری) بررسی نماییم، یعنی می‌خواهیم بدانیم که به کدام مقدار تغییرات کیمیاوی در اثر عبور جریان برق در مدت معین رونما می‌گردد. فرض می‌نماییم که برای الکترولیز محلول $CuSO_4$باید دو الکترون به Cu^{2+}داده شود تا مس عنصری حاصل گردد و در کتود رسوب نماید. در این جا مسألهٔ مورد نظر ایجاد قانون واحد در مورد تعیین مقدار برق ضروری برای الکترولیز مقدار معین کتیون Cu^{2+} و دیگر الکترولیت‌ها می‌باشد.

اگر Iشدت جریان برق در زمان t باشد، مقدار برق مصرف شده در زمان t مساوی است به:

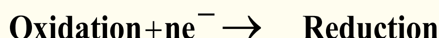
$$Q = i \cdot \delta t$$

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} i \delta t$$

$$Q = i(t_2 - t_1)$$

Q عبارت از کولمب (Colomb = Am.sec) است

تعامل در یک الکترود قرار زیر نشان داده می‌شود:



تعامل بالا نشان می‌دهد که برای تبدیل یک مول (یک آیون) مادهٔ اکسیدانت به یک مول (آیون) ارجاع شونده به ne^-الکترون ضرورت است، اگر یک دستگاه مولد برق n الکترون را در کتود به یک آیون و یا یک مول اکسیدانت بدهد، یک آیون و یا یک مول ماده ارجاع شده تشکیل می‌شود؛ بنابراین تعداد الکترون‌های لازم برای تبدیل یک مول مادهٔ اکسیدانت مساوی به nN خواهد بود. (تعداد الکترون‌ها $n \cdot 6.02 \cdot 10^{23}$است)

در این صورت چون $e = 1.602 \cdot 10^{-19}_{c}$است؛ پس مقدار برق قرار زیر به دست می‌آید:

$$Q = n \cdot NA \cdot e = n \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} c = n \cdot 96500$$

برای تشکیل یک مول (mol) مادهٔ ارجاع شده nF برق ضرورت است؛ پس برای ایجاد p گرا م ماده چقدر برق لازم است؟

$$1mol \; - \; nF \qquad Q = \frac{nF.P}{mol}$$

$$P \; - \; Q$$

۸ -۸ : تخلیص، استخراج و تولید فلزات

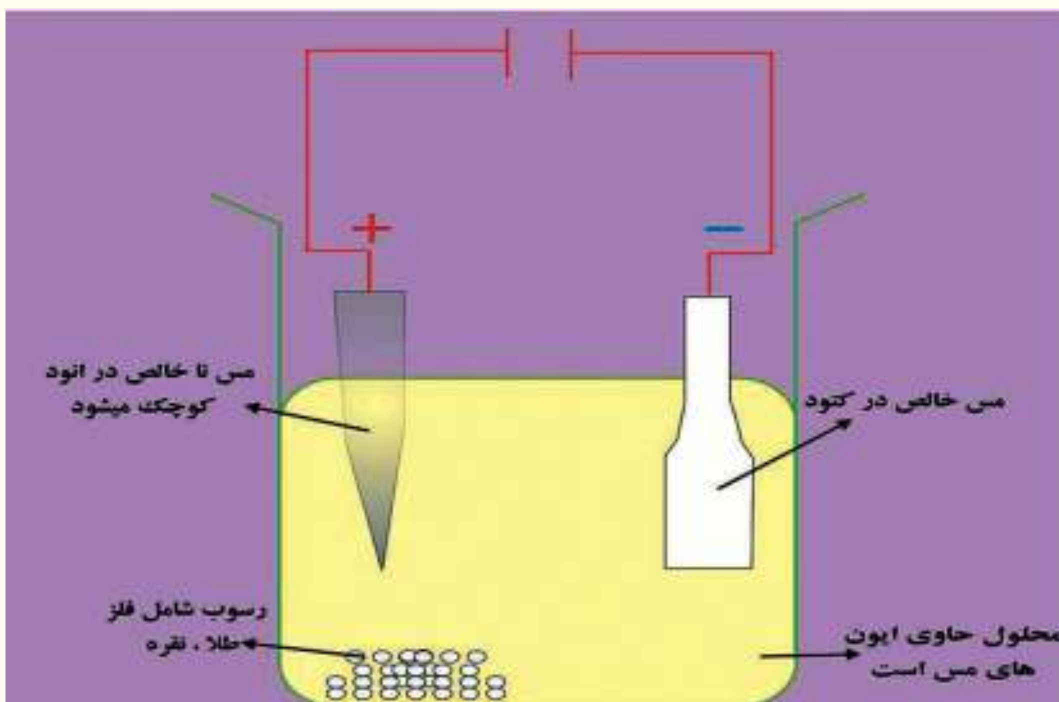
استخراج فلزات از سنگ‌های معدنی آن‌ها یک تعامل ارجاعی است، فلزات در طبیعت، میل دارند تا آخرین مرحلهٔ نمبر اکسیدیشن خود اکسیدی شوند، برای ارجاع فلزات می‌توان از روش الکترولیز

استفاده به عمل آورد. مقصد از تخلیص الکترو کیمیاوی (خالص سازی) عبارت از خارج ساختن عناصری است که به عنوان ناخالصی در فلزات موجود است.مواد ناخالص که فلزنیز در آن موجود است، در انود قرار داده می‌شود، با اجرای عملیهٔ الکترولیز، مواد ناخالص به شکل ذره‌های کوچک یا آیون‌ها در محلول الکترولیت وارد شده و فلز ی که خالصیت آن مطلوب است، بالای کتود که هم نوع آن می‌باشد، رسوب می‌نماید.

در عصر حاضر بیشتر فلزات مس، قلعی، سرب، نکل، آلومینیم و غیره به این طریقه تخلیص می گردند؛ به طورمثال: برای به دست آوردن مس از ناخالصی‌های معدنی این توته‌های ناخالص را در انود قرار داده وکتود از مس خالص ساخته می‌شود و به حیث الکترولیت محلول تیزابی کاپر سلفیت به کار برده می‌شود:

با عبور جریان برق باولتاژ مناسب از محلول، انود مسی به آیون‌های Cu^{2+}اکسیدی می گردد و از طرف دیگر آیون‌های Cu^{2+}در کتود به مس فلزی ارجاع می گردد:

به این اساس ناخالصی‌ها به تدریج از انود مسی کم شده و بعضی از فلزات مانند نقره، طلا، پلاتین از انود تجرید شده، رسوب می‌نمایند. این تعامل در انود وکتود ادامه پیدا می‌نماید. درجهٔ خالصی مس در کتود زیاد می‌باشد.



شکل (8-8): شیمای از حجرهٔ الکترولیز تخلیص فلز مس



خلاصهٔ فصل هشتم

* عملیهٔ تجزیه یک مرکب را توسط جریان برق به نام الکترولیز یاد می‌نمایند، در این عملیه انرژی کیمیاوی به انرژی برقی تبدیل می گردد.

*پیلی که انرژی برقی را به انرژی کیمیاوی مبدل می‌سازد، به نام پیل ظرف الکترولیز یاد می گردد.

*پیل‌های حجرهٔ الکترولیز (Electrolytic cell) نوع پیل‌ها است که با تأمین انرژی برقی از منابع خارجی تعامل کیمیاوی در آن صورت می گیرد.

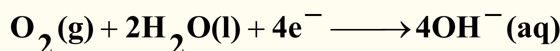
*اگر I شدت جریان برق در زمان t باشد، مقدار برق مصرف شده در زمان t مساوی است به:

$$\mathbf{Q=i\cdot\delta t}$$

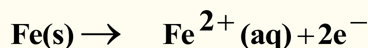
* برای تشکیل یک مول (mol) از ماده ارجاع شده **nF** برق ضرورت است، پس برای ایجاد p گرام ماده چقدر برق لازم است؟

$$Q=\frac{nF.P}{mol}$$

* مالیکول‌های اکسیجن هوا به کمک رطوبت سبب اکسید یشن آهن قرار معادلات زیر شده و فرسایش را متحمل می‌شوند:



$$O_2(g)+2H_2O(l)+4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$$



$$Fe(s)\rightarrow Fe^{2+}(aq)+2e^-$$



$$4Fe(OH)_2+O_2(g)\rightarrow Fe_2O_3\cdot H_2O(s)+2H_2O(l)$$

* یکی از موارد استعمال پیل ولتا عبارت از ملمع کاری و محافظت لوله‌های نفت و گاز و غیره.... مخازن فلزی است که بیشتر از آهن و فولاد ساخته می‌شوند.

* استخراج فلزات از سنگ‌های معدنی آن‌ها یک تعامل ارجاعی است، فلزات در طبیعت که آکسیجن موجود است، میل دارند تا آخرین مرحلهٔ نمبر اکسیدیشن خود اکسیدی شوند، برای ارجاع فلزات می‌توان از روش الکترولیز استفاده به عمل آورد.

سؤالات فصل هشتم
سؤالات چهار جوابه

1 – پیلی که انرژی برقی را به انرژی کیمیاوی مبدل می‌سازد، به نام --- یاد می گردد.

الف) پیل ظرف الکترولیز ب) پیل گالوانی ج) پیل کدمیم د) هیچکدام

2 – عملیهٔ تجزیهٔ یک مرکب را توسط جریان برق به نام --- یاد می‌نمایند.

الف) هایدرولیز ب) الکترولیز ج) ظرفیت برقی د) الف وب هردو درست است.

3 – در عملیه الکترولیز انرژی کیمیاوی به انرژی --- تبدیل می گردد.

الف) برقی ب) نوری ج) حرارتی د) صوتی

4 – در تعامل $2Cl^{-} \rightarrow Cl_2(g)+2e^{-}$، کلورین ---- گردیده است.

الف) ارجاع ب) ریدکشن ج) (Oxidation) د) الف وب هر دو

5 – در انود موادی اکسیدی می گردد که پوتانشیال ---- داشته باشند.

الف) زیادتر ب) کمتر ج) مساوی د) هم کم وهم زیاد

6 – در هرثانیه تعداد الکترون‌های که در انود تولید می گردد، مساوی به تعداد الکترون‌های ---- در انود است

الف) مصرف شده ب) کم شده ج) پروتون مصرف شده د) هیچکدام

7 – استخراج فلزات از سنگ‌های معدنی آن‌ها یک تعامل --- است

الف) ارجاعی ب) اکسیدشنی ج) الف وب هر دو د) خنثی

8 – یکی از موارد استعمال پیل ولتا عبارت از --- و غیره مخازن فلزی است.

الف) ملمع کاری، ب) محافظت لوله‌های نفت و گاز ج) الف وب هردو، د) هیچکدام

9 – اگر I شدت جریان برق در زمان t باشد، مقدار برق مصرف شده در زمان t مساوی است به:

الف) $Q = i \cdot \delta t$ ب) $Q = i / \delta t$ ج) $\frac{Q}{i} = \delta t$ د) الف وج درست است.

سؤالات تشریحی

1 – در یک حجرهٔ الکترولیتیکی :

الف) کدام نوع آیون‌ها به انود وکتود میروند؟

ب) کدام نوع نیمه تعاملات در انود وکتود انجام می‌پذیرد؟

ج) خروج و داخل شدن الکترون‌ها در انود وکتود به کدام منوال است؟

2 – الکترولیز مذابهٔ نمک $MgCl_2$ و محلول آبی $MgCl_2$ را در نظر گرفته ، توضیح نماید که :

الف) تعاملات نیمه در انود و کتود به کدام گونه است؟

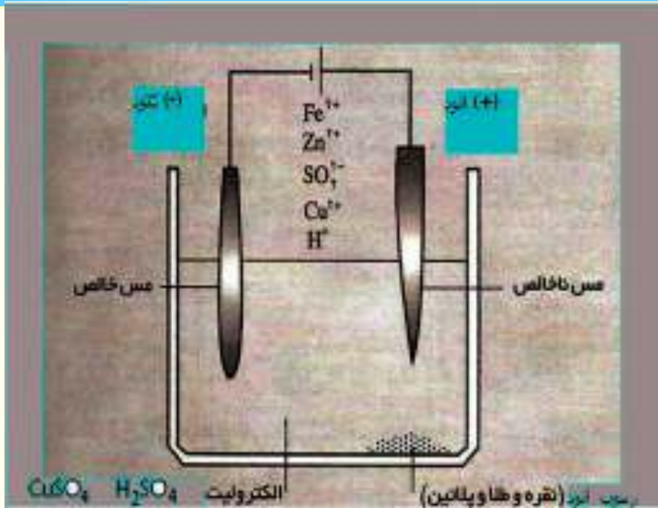
ب) هریک ازسیستم‌ها چه نوع محصولات را تولید می‌نمایند؟

3 – از الکترولیز محلول‌های آبی KBr و $Cu(NO_3)_2$ کدام محصولات در انود وکتود حاصل

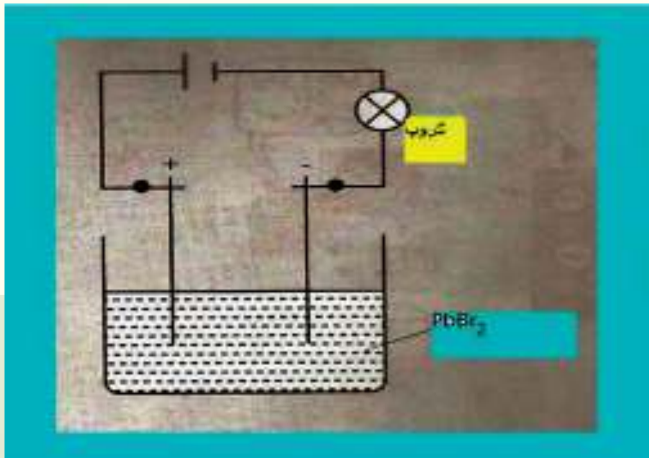
می گردد ؟

4 – به شکل زیر توجه نموده، پاسخ ارائه نمایید که کدام تعاملات در حجرهٔ صورت می گیرد؟

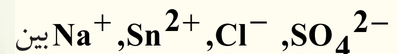
5 – به شکل زیر توجه نموده ، پاسخ ارائه بدارید که چرا وقتی الکترود را داخل نمک سرب بروماید جامد فرو می‌برید، برق جریان نمی‌نماید و گروپ روشن نمی گردد؟



6. چرا فلز سودیم را نمی‌توان از الکترولیز محلول آبی سودیم کلوراید به دست آورد؟ کدام تعامل در کتود وکدام تعامل در انود صورت می گیرد؟ چطور می توان سودیم را به طریقهٔ الکترولیز به دست آورد؟



7. محلولی دارای آیون‌های


$Na^{+}, Sn^{2+}, Cl^{-}, SO_4^{2-}$ بین

انود وکتود پلاتینی الکترولیز می گردد، با عبور جریان برق کدام تعاملات صورت می گیرد؟

8. محلول آبی یک مولردارای آیون I^{-}، در موقع الکترولیز کدام محصول تشکیل می گردد؟

9. به کدام مقدار از مواد زیر در نتیجهٔ عبور جریان برق 15A در مدت یک ساعت از محلول‌های مربوط بالای الکترودها رسوب می‌نماید ؟

الف) Co از محلول آبی Co^{2+}

ب) I_2 از محلول آبی KI

ج) Cr از محلول آبی CrO_4^{2-}

10. با ملمع صفحه یی به سطح $50cm^2$ به ضخامت 0.1mm به شدت 50 ملی امپیر برق ضرورت است تا به مدت 75.3ساعت از محلول $CuSO_4$ عبور نماید، کثافت مس چقدر خواهد بود؟

فلزات

به صورت عموم عناصر به فلزات، غیر فلزات و شبیه فلزات تقسیم شده اند. آن عده عناصری که هدایت خوب برق و حرارت رادارند، به نام فلزات یاد گردیدند، در فصل دوم کیمیای صنف هشتم در مورد فلزات توضیح‌های فشرده ارائه شده بود که ممکن از آن بعضی مطالب را درمورد فلزات آموخته باشید، در مضمون کیمیای صنف یازدهم فلزات گروپ اول، دوم وسوم اصلی، خواص، مورد استعمال و استحصال آن‌ها آشنایی حاصل می‌نمایید. در این فصل در مورد فلزات انتقالی نیز معلومات ارائه شده و چگونه گی تغییرات خواص این فلزات را نیزخواهید آموخت. این که فلزات در لابراتوارها و صنعت چگونه تهیه می گردد؟ نقش آن‌ها در تخنیک، صنعت و زنده گی بشر به کدام شیوه است؟ سنگ‌های معدنی دارندهٔ کدام فلزات و معادن آن در کجا است؟ پاسخ همچو پرسش‌ها وامثال آن را با مطالعهٔ این فصل ارائه شده، خواهیدآموخت.

۹ –۱ : طریقهٔ به دست آوردن فلزات

فلزات جلای فلزی داشته، بیشتر آن‌ها جامد و کرستلی اند، قابلیت تورق وسیم ساختن را دارا اند، چنان‌که از طلا ورقه‌های نازک ساخته می‌شود که اشعهٔ نور ازآن عبور می کند و از یک کیلو گرام پلاتین به اندازهٔ طول خط استوا سیم ساخته می‌شود.

بخش مهم خون (هیموگلوبین) دارای آهن بوده و در ترکیب بیشتر از 150 مرکب حیاتی بدن انسان، جست سهم گرفته است.

بیشتر فلزات به شکل ترکیبی در طبیعت یافت می‌شوند، طریقهٔ خالص ساختن و به دست آوردن آن را متالورژی گویند. متالورژی سه مرحله را دربر می گیرد: (1) تهیه کردن یا استخراج سنگ معدنی فلز، (2) استحصال فلز، (3) تصفیهٔ فلز.

۱– تهیه کردن سنگ معدنی (Ore)

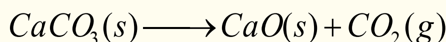
کار ابتدایی در مورد تهیه نمودن سنگ معدنی جدا کردن آن از مواد اجنبی (بیشتر از خاک و منرال‌های سلیکاتی) می‌باشد که به نام نا خالص‌ها یاد می‌شوند. روش ساده عبارت از شناور سازی بوده که ابتدا سنگ معدنی را میده نموده، در آب می‌اندازند، سپس تیل و شوینده‌ها (Detergents) را در آن علاوه و مخلوط نموده که دراین صورت اطراف سنگ معدنی را تیل احاطه نموده و به روی آب شناور شده و نا خالصی‌های آن ته نشین می گردد، سنگ‌های معدنی که مثل قیماق شیردر سطح بالایی آب جمع می گردند، آهن از آن جدا ساخته می‌شود.

روش فزیکی دیگر جدا کردن سنگ‌های معدنی از ناخالصی‌ها به وسیلهٔ مقناطیس یا آهن ربا بوده؛ چون سنگ‌های معدنی آهن (Fe_3O_4) و مرکبات کوبالت فیر و مگنیتیک اند، از ناخالص‌ها توسط آهن ربا جدا می گردند.

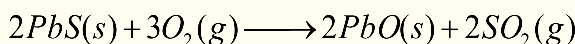
تشکیل ملغمه نیز روش دیگری جدا کردن سنگ‌های معدنی از نا خالص‌ها بوده که فلزات را با سیماب مخلوط نموده و درنتیجهٔ مخلوط آن، نقره و طلا را در خود حل و ملغمه می‌سازد، نقره وطلا ملغمه شده را توسط تقطیر از سیماب جدا می کنند.

۲ – تهیه نمودن فلزات

فلزات در مرکبات خویش همیشه نمبر اکسیدیشن مثبت را دارا بوده و تهیهٔ فلزات خالص توسط پروسهٔ ارجاع صورت می گیرد. در ابتدا مادهٔ منرالی (Ore)؛به طورمثال: کاربونیت‌ها یا سلفایدها را حرارت داده وبعداً آن را ارجاع می‌نمایند:



$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

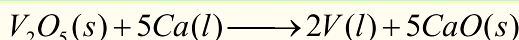
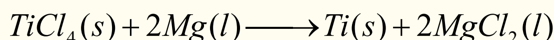
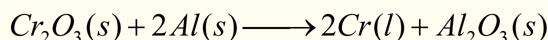
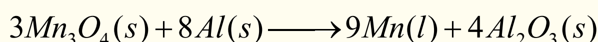


$$2PbS(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2PbO(s) + 2SO_2(g)$$

اکسایدهای حاصل شدهٔ قرار بالا را توسط طریقه‌های های کیمیاوی یا برقی ارجاع می‌نمایند.

الف– ارجاع اکسایدهای فلزات به طریقهٔ کیمیاوی

دراین روش اکسایدهای فلزات الکتروپوزیتیف ضعیف را به حرارت بلند توسط فلزات الکتروپوزیتیف قوی ارجاع می‌نمایند؛ به طور مثال:

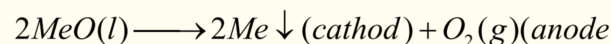

$$V_2O_5(s)+5Ca(l)\longrightarrow 2V(l)+5CaO(s)$$

$$TiCl_4(s)+2Mg(l)\longrightarrow Ti(s)+2MgCl_2(l)$$

$$Cr_2O_3(s)+2Al(s)\longrightarrow 2Cr(l)+Al_2O_3(s)$$

$$3Mn_3O_4(s)+8Al(s)\longrightarrow 9Mn(l)+4Al_2O_3(s)$$

فلز تنگستن که در گروپ‌های برق استعمال می‌گردد، طوری به دست می‌آورند که اکسایدآن (WO_3) را توسط هایدروجن مالیکولی ارجاع می‌نماید:


$$WO_3(s)+3H_2(g)\longrightarrow W(s)+3H_2O(g)$$

ب) ارجاع مرکبات فلزات توسط برق

برای به دست آوردن فلزات الکترو پوزیتیف قوی(به طور مثال: Al، Mg و Na) اکسایدها یا هلایدهای آن‌ها را ذوب نموده وجریان برق را ازمذابهٔ آن‌ها عبور می‌دهند که دراین صورت فلزات مذکور در کتود جمع می‌گردند:


$$2MeO(l)\longrightarrow 2Me\downarrow(cathod)+O_2(g)(anode$$

$$2MeCl(l)\longrightarrow 2Me(cathode)+Cl_2\uparrow(anode)$$

دراین معادلات Me فلزات را افاده می‌کنند. اکسایدهای آهن را توسط کاربن ارجاع می‌نمایند.

جدول (9 - 1) منرال‌های مهم معدنی با نام‌های جیولوژیکی آن‌ها

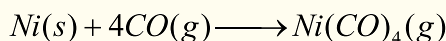
جنس منرال	مثال‌های منرال
فلزات خالص	Pt, Pd, Cu, Bi, Au, Ag
کاربونیت ها	$BaCO_3$ (ویدرایت)، $CaCO_3$ (کلسایت یا سنگ چونه)، $MgCO_3$ (مگنیسایت)، $CaCO_3\cdot MgCO_3$ (دولومایت)، $PbCO_3$ (سیروسایت)، $ZnCO_3$ (سمتسونایت).
هالاید ها	CaF_2 (فلورایت)، $NaCl$ (هالایت)، KCl (سلوایت) Na_3AlF_6 (کریولایت).
اکساید ها	Al_2O_3 (کورندم)، $Al_2O_3\cdot 2H_2O$ (بوکسایت) Fe_2O_3 (هیماتایت)، Fe_3O_4 (مگنیتایت)، Cu_2O (کوپرایت)، MnO_2 (پایرولوزیت) SnO_2 (کاسیتیرایت)، TiO_2 (روتایل)، ZnO (زنسایت).
فاسفیت ها سلیکات ها	$Ca_3(PO_4)_2$ (احجار فاسفیتی)، $Ca_5(PO_4)_3OH$ (هایدروکسی اپاتیت). $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (بیریل)، $ZrSiO_4$ (زرکون)، $NaAlSi_3O_8$ (البایت) $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ (تالک).
سلفاید ها	Ag_2S (ارجنتایت)، CdS (گرینوکایت)، PbS (گالینا)، ZnS (سفالیرایت)
سلفیت ها	$BaSO_4$ (بارایت)، $CaSO_4$ (انهایدرایت)، $PbSO_4$ (انگلیسایت) $BaSO_4$ (سلیستایت)، $MgSO_4\cdot 7H_2O$ (اپیسومایت)

۳– تصفیهٔ فلزات

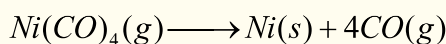
توسط عملیهٔ ریدکشن، فلزات به صورت کامل تصفیه شده نمی‌توانند. سه روش زیر مناسب ترین روش‌ها برای تصفیهٔ کامل فلزات می‌باشد:

الف) تقطیر (Distillation)

فلزات دارندهٔ نقاط غلیان پایین؛ مانند: Mg,Hg و Zn توسط تقطیر تدریجی جدا می گردند. یک روش شناخته شده، روش موند (L.Mond) که به نام پروسهٔ جدا سازی Ni توسط کاربن دای کساید یاد می‌شود، به کار رفته است. جریان کار این روش طوری است که گاز CO را در $70^{o}C$ با مواد نا خالص دارندهٔ Ni یکجا نموده، Ni از نا خالصی‌ها با تشکیل مرکب تتراکاربونیل نیکل (که یک مرکب نهایت زهری است) جدا می گردد، مرکب تتراکاربونیل نیکل را در حدود $200^{o}C$ حرارت داده (تقطیر تدریجی نموده) گاز CO از نیکل جدا و دوباره به جریان پروسهٔ تصفیه سازی رجعت داده می‌شود:



$$Ni(s)+4CO(g)\longrightarrow Ni(CO)_4(g)$$

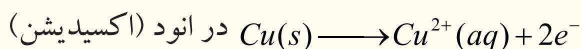


$$Ni(CO)_4(g)\longrightarrow Ni(s)+4CO(g)$$

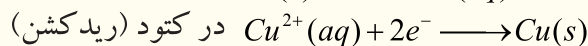
ب) تجزیهٔ برقی (Electrolysis)

روش دیگر خالص ساختن فلزات الکترولایز می‌باشد. مس را از مخلوط فلزات دیگر؛به طور مثال: از مخلوط Ag, Fe, Zn و Au توسط این طریقه طور زیر به دست می‌آورند:

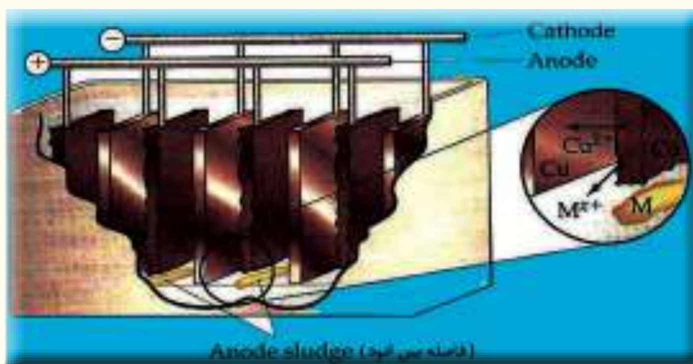
مس نا خالص به حیث انود و مس خالص به حیث کتود و H_2SO_4 به حیث مادهٔ الکترولیت در ظرف استحصال مس (ظرف الکترولیز) به کار برده می‌شوند، در اثر جریان برق فلزات فعال که بامس مخلوط اند، در انود اکسیدایز می گردند؛ به طور مثال: Cu, Zn و Fe درمحلول الکترولیت مس اکسیدایز شده و به کتود منتقل و مس در آنجا ارجاع شده؛ اما آیون‌های Zn^{2+} و Fe^{2+} بنابر خاصیت الکتروپوزیتیف ضعیف شان، در محلول ارجاع نمی گردند، Ag و Au در انود اکسیدیشن نگردیده در ظرف ته نشین می‌شود، به این روش 99.5% مس خالص به دست می‌آید، معادلهٔ تعاملات در انود و کتود قرار زیر است:



$Cu(s)\longrightarrow Cu^{2+}(aq)+2e^-$ در انود (اکسیدیشن)



$Cu^{2+}(aq)+2e^-\longrightarrow Cu(s)$ در کتود (ریدکشن)

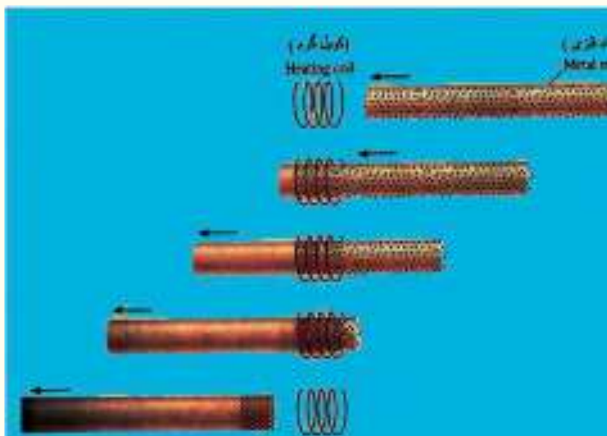


شکل (9 - 1) تصفیهٔ مس توسط الکترولیز

به اساس این عملیه فلز قیمتی طلا نیز به دست می آید.

ج) تصفیۀ ساحوی: برای تصفیۀ فلزات از روش تصفیۀ ساحوی زیاده تر استفاده به عمل می آید، در این روش میله‌های نا خالص فلزات را داخل سیم برقی مار پیچ (مثل چوریهای پیوسته) نموده، حرارت این سیم زیاد بوده و فلز را ذوب می‌سازد.

(شکل (9 - 2) راد (میله) فلز نا خالص را از راست به طرف چپ حرکت می‌دهد که دراین صورت در فلز ذوب شده، مواد نا خالص نیز حل می‌باشد. با سرد شدن مواد ذوب شده، کرستل‌های فلز به عقب ساحۀ ذوب شده تشکیل می گردد، اگراین عملیۀ برای چندین بار تکرار گردد، فلز 99.99% خالص به دست می آید.



شکل (9 - 2) طریقۀ تصفیۀ ساحوی برای خالص ساختن فلزات

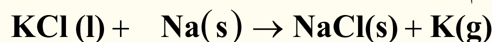
۹ – ۲ : فلزات گروپ اول اصلی

عناصر گروپ I اصلی رابه نام عناصرفلزات القلی نیز یاد می‌نمایند؛ زیرا از هایدریشن اکسایدهای آن‌ها قلوی (Bases) بسیار قوی تشکیل می گردد، ساختمان قشر خارجی آنها ns بوده که درآن n نمبرپریود شان را مشخص می‌سازد. این عناصر از پریود دوم با لیتیم شروع و به پریود هفتم ختم می‌شوند. مشخصات وخواص فزیکی آن‌ها درجدول زیر ارائه می گردد:

جدول (9 - 2) خواص فزیکی عناصر گروپ I اصلی

عناصر / مشخصات فزیکی	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
درجه ذوبان	$108.5 C^{\circ}$	$97.8 C^{\circ}$	$64.7 C^{\circ}$	$38.9 C^{\circ}$	$28.7 C^{\circ}$	$27 C^{\circ}$
درجه غلیان	$1340 C^{\circ}$	$892 C^{\circ}$	$160 C^{\circ}$	$688 C^{\circ}$	$690 C^{\circ}$	-
الکترونیگاتیوتی	1	0.9	1	0.8	1	1
کتله اتومی	6.9	22.9	39.1	85.37	85.47	223
ساختمان الکترونی	$1S^2\ 2s^1$	$Ne\ 3s^1$	$Ar\ 4s^1$	$Kr \cdot 5s^1$	$Xe\ 6s^1$	$Rn\ 7s^1$
کثافت	0.53	0.9	0.86	1.53	1.9	-
نمبراتومی	3	11	19	37	55	87

طوری که درجدول بالا مشاهده می گردد، خواص فزیکی وکیمیاوی عناصرگروپ اول اصلی تابع میل الکترون دهنده گی شان است، تمام عناصر این گروپ درقشر خارجی خود دارای یک الکترون بوده و ولانس آنها یک می‌باشد. تمام عناصرگروپ I اکسیدی شده؛ بنابراین هیچ یک ازآنها درطبیعت به شکل خالص یافت نمی‌شوند ومی‌توان آن‌ها را توسط ارجاع شونده‌های قوی از دیگرمواد جدا ساخت. فلز خالص این گروپ را می‌توان به اساس الکترولیزنمک‌های مربوط شان به دست آورد. پوتاشیم را می‌توان ازتعامل بخارات سودیم با KCl قرار معادله زیر به دست آورد:



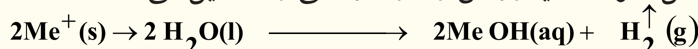
$$KCl(l) + Na(s) \rightarrow NaCl(s) + K(g)$$

باوجودی که پوتاشیم نسبت به سودیم اکسیدی شونده بوده و باید تعامل از راست به طرف چپ ادامه پیدا می کرد؛ چون نسبت به سودیم مفربوده، بنابراین تعامل ازچپ به طرف راست ادامه پیدا می‌نمایند. تمام عناصر این گروپ نرم اند. لیتیم باوجودی که سخت ترین عنصراین گروپ است؛ اما نسبت به سرب نرم تراست، با زیادشدن نمبراتومی شان انرژی آیونایزیشن، درجه غلیان، انجماد وذوبان آن‌ها به ترتیب کم می گردد.بعضی ازالیاژهای سودیم وپوتاشیم حالت مایع را دارا بوده؛زیرا اتوم‌های آن‌ها شبکهٔ متراکم را تشکیل کرده نمی‌تواند. این نوع الیاژ هارا به حیث ماده سرد کننده دردستگاه‌های نیروی اتومی به کار می‌برند؛ زیرا هدایت حرارتی آنها بالا العاده بلند است ودرنتیجهٔ تابش تشعشعات مواد رادیواکتیف تجزیه نشده، ثابت باقی می‌ماند.

تا سال 1450 لیتیم مورد استعمال قرارنمی گرفت؛ اما دراین سال‌ها ازآن به حیث ماده سوخت دربمب اتومی هایدروجنی استفاده به عمل می‌آورند.چون مقدار انرژی آیونایزیشن آن‌ها کم بوده؛ ازاین سبب به حالت آیون‌ها درمالیکول‌ها موجود می‌باشند.

۹–۲ –۱: تعاملات عناصر گروپ اصلی اول با آب

عناصر گروپ اول اصلی با آب تعامل نموده، هایدروجن را آزاد والقلی را تشکیل می‌دهد:



$$2Me^{+}(s) \rightarrow 2H_2O(l) \longrightarrow 2MeOH(aq) + H_2\uparrow(g)$$

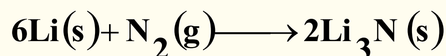
سرعت تعامل عناصر اصلی ازبالا به طرف پائین زیاد شده، تعامل Cs و Rb با آب انفجاری است، تعامل سودیم نسبت به پوتاشیم و لیتیم نسبت به سودیم بطی است. شکل (9 –3) تعامل سودیم را با آب وتولید H_2 را نشان می‌دهد.



شکل (9 - 3 تاثیر سودیم بالای آب:

۹ –۲ – ۲ : تعاملات عناصر گروپ I با عناصر غیر فلزی

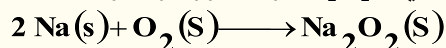
تمام فلزات القلی با بیشتر غیر فلزات تعامل نموده مرکبات را تشکیل می‌دهد؛ اما نایتروجن صرف با لیتیم تعامل نموده، با دیگر فلزات القلی تعامل نمی کند:



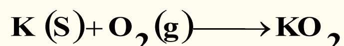
$$6Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2Li_3N(s)$$

آکسیجن نیز با فلزات القلی تعامل نموده، اکسایدهای مربوط شان را تشکیل می‌دهند؛ اما میل ترکیبی فلزات القلی با آکسیجن متفاوت بوده ومربوط به شعاع اتومی و آیون‌های آن‌ها است.

لیتیم اکساید (Li_2O) رنگ سفید را دارا بوده و لیتیم پر اکساید (Li_2O_2) رنگ زرد را دارا است:

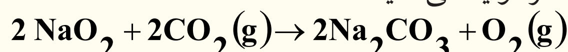


$$2\,Na(s) + O_2(S) \longrightarrow Na_2O_2(S)$$



$$K(S) + O_2(g) \longrightarrow KO_2$$

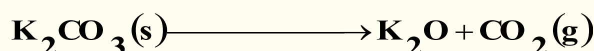
قسمت زیاد پوتاشیم تولید شده درجهان به همین هدف به مصرف رسیده است. سودیم پراکساید نیز همین تعامل را انجام داده؛ لیکن آکسیجن را کمتر تولید می‌نمایند:



$$2\,NaO_2 + 2CO_2(g) \rightarrow 2Na_2CO_3 + O_2(g)$$

لیتیم پراکساید (Li_2O_2) نیز مشابه به تعامل بالا، تعامل را انجام داده و چون کتلهٔ اتومی آن بسیار کوچک است؛ بنابرین آکسیجن را به خوبی ازخود جدا ساخته، روی همین علت است که درسفینه‌های فضایی ازآن غرض تولید آکسیجن وجذب CO_2 استفاده به عمل می‌آورند.

اکسایدهای عناصر گروپ اول اصلی را مستقیماً بد ست نه می‌آورند؛ بلکه ازکاربو نیت‌های آن‌ها اکساید شان را استحصال می‌نمایند؛ به طورمثال:



$$K_2CO_3(s) \longrightarrow K_2O + CO_2(g)$$

اکسایدهای فلزات با آب تعامل نموده، هایدروکساید را تولید می‌کند. درسال‌های اخیر مقدار استعمال لیتیم به خاطری زیاد گردیده است که ازآن درتولید سرامیک، مواد هدایت دهنده وسایل میخانیکی ودرطبابت به شکل کاربونیت به مقدارکم درمعالجه امراض روانی، ازقبیل افسرده گی روانی (**Manic depressive syndrome**) به مصرف می‌رسد.

کلورایدهای عناصر گروپ(I) اصلی

گراف‌های مقدار مصرف مواد غیر عضوی نشان می‌دهد که مصرف مرکب **NaCl** نسبت به H_2SO_4 نیز زیاد گردیده است، این مرکب را ازمعادن استخراج ویا ازآب به دست می‌آورند.

پوتاشیم یکی ازعناصراصلی نموی نباتات بوده ونباتات به اشکال مختلف آن راجذب می‌نماید؛ اما Na^+ را که درآب زیاد حل است، ریشه نبات جذب نمی‌کند.

یکی ازخواص فزیکی جالب عناصر القلی سپکتر(Specter) انتشار آن‌ها است. زمانی که خلای برقی دربخارات این فلزات ایجاد گردد ویا یک مقدار نمک آن‌ها را بالای شعله چراغ گازی قراردهیم، نمک لیتیم رنگ قرمزی یاقوتی ونمک سود یم رنگ زرد را دارا می‌باشد ونمک پوتاشیم رنگ بنفش را ایجاد می‌کند:



شکل (9 – 4) رنگ‌های شعله‌های بعضی فلزات گروپ اول اصلی

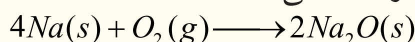
به حیث نمایندهٔ فلزات القلی عنصر سودیم را با مرکبات مهم آن تحت مطالعه قرار می‌دهیم.

۹–۲–۳ :سودیم(Sodium)

عنصر سودیم در گروپ اول و در پریود سوم قراردارد که درگروپ خویش عنصرفلزی فعال کیمیاوی به درجه سوم است. نسبت فعال بودن در طبیعت به شکل آزاد یافت نمی‌شود. مرکبات سودیم عبارت اند از نمک طعام ($NaCl$) است که در آب بحر و به شکل احجار نمکی در ترکیب قشر زمین موجود می‌باشد. منابع مهم دیگر آن شورهٔ چیلی ($NaNO_3$)، سودای آش (SodaAsh) (Na_2CO_3)، سودای نان ($NaHCO_3$) و نمک گلاوبر ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) است. منرال‌های مهم آن کریولایت (Na_3AlF_6)، بورکس ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) یا $Na[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ والبایت است.

خواص کیمیاوی سودیم

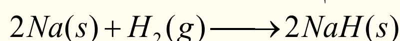
1 –سودیم با اکسیجن هوا تعامل نموده؛ جلای فلزی خود را از دست می‌دهد:



$$4Na(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Na_2O(s)$$

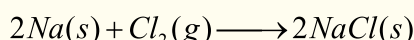
در حالیکه لیتیم با اکسیجن هوا Li_2O و پوتاشیم سوپر اکساید (KO_2) خود را می‌سازند.

2 – سودیم در موجودیت حرارت با هایدروجن تعامل نموده، سودیم هایدراید رامی سازد:



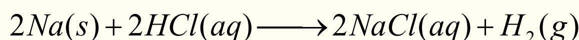
$$2Na(s) + H_2(g) \longrightarrow 2NaH(s)$$

3 – سودیم با هلوجن‌ها تعامل نموده، هلایدهای القلی (نمک فلزات القلی) را می‌سازند:



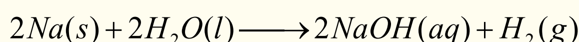
$$2Na(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2NaCl(s)$$

4 – سودیم با تیزاب‌ها تعامل نموده نمک‌ها را ساخته و گازهایدروجن را آزاد می‌سازد:



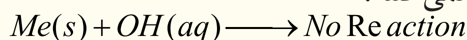
$$2Na(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow 2NaCl(aq) + H_2(g)$$

5 – سودیم با آب تعامل نموده، القلی را تشکیل و گازهایدروجن را آزاد می‌سازد:

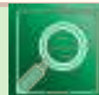


$$2Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g)$$

6 – سودیم و فلزات دیگر این گروپ با القلی‌ها تعامل نمی‌کنند:



$$Me(s) + OH(aq) \longrightarrow No\ Reaction$$



فعالیت

تعامل سودیم با آب

سامان و مواد مورد ضرورت: تشت پر از آب، سودیم فلزی، چاقو و پنس.

طرز العمل: دو یا سه توتهٔ کوچک سودیم را توسط چاقو قطع کرده وآن را توسط پنس داخل تشت پر از آب بیندازید، شعله ور شدن و تعامل سریع سودیم را مشاهده نموده، در این مورد معلومات دهید.



شکل (9 - 5) تعامل سودیم با آب

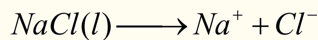
استحصال سودیم

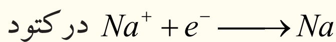
فلزات القلی از جمله سودیم را از الکترولایز مذابهٔ هایدروکسایدها و هلایدهای آن‌ها به دست می‌آورند.

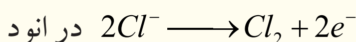
سودیم را بار اول عالمی به نام دایوی (Sir Humphry Davy) در سال 1807 از الکترولایز مذابهٔ $NaOH$ به دست آورد، این روش را به نام میتود پروسس نزولی ($Down's\ Process\ method$) یا حجرهٔ پایین ($Down's\ Cell$) یاد می‌کنند.

امروز به عوض $NaOH$ از $NaCl$ استفاده می‌نماید. $NaCl$ در $801°C$ ذوب می‌گردد، جهت پایین آوردن نقطهٔ ذوبان آن سه بار $CaCl_2$ را بالای آن به نسبت $2:3$ علاوه می‌کند تا نقطهٔ ذوبان را به 600^oC پایین بیاورند.

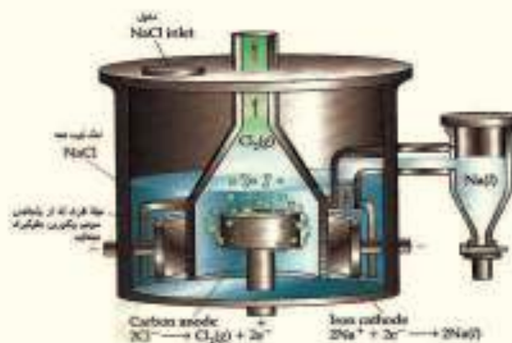
انود از گرافیت وکتود از آهن تشکیل گردیده است، از مجرای بالایی $NaCl$ مایع راعلاوه می‌کند. گاز کلورین در انود گرافیت آزاد می‌گردد و سودیم فلزی در کتود آهنی جمع می‌شود. تعاملات الکترولیز مذابهٔ سودیم کلوراید قرار زیر است:


$NaCl(l) \longrightarrow Na^+ + Cl^-$


در کتود $Na^+ + e^- \longrightarrow Na$


در انود $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$

در این طریقه عنصر سودیم 99.5% خالص به دست می‌آید، مواد اولیه ($NaCl$) بسیار ارزان و مواد محصول به خصوص Cl_2 بسیار قیمتی است.



شکل (9 - 6) طریقهٔ جریان پائین

مرکبات سودیم

۱ – سودیم کلوراید $NaCl$

سودیم کلوراید به نام نمک معمولی (نمک طعام) نیز یاد گردیده، کرستل‌های آن در $801°C$ ذوب و در 1465^oC به غلیان می‌آید.

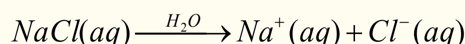
3% در آب بحر موجود بوده؛ باخلوص 96% از آب بحر آن را طوری به دست می‌آورند که نخست آب بحر را در یک حوض جادا ده تا خاک و مواد اضافی آن ته‌نشین گردد؛ سپس آن را به حوض دیگر انتقال داده که زیر آن کانکریت باشد تا آب آن به آسانی تبخیر گردد و یا اینکه توسط جریان

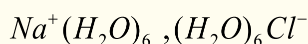
هوا خشک می‌نمایند.


شکل (9 - 7) تهیهٔ سودیم کلوراید از آب بحر

منبع دیگر سودیم کلوراید سنگ‌های نمکی است که معادن آن صدها متر ضخامت دارد. به منظور خالص ساختن، این سنگ‌ها را در آب حل می‌نمایند تا مواد اضافی آن جدا گردد. مصارف سالانهٔ $NaCl$ در حدود 150 میلیون تن تخمین گردیده است. از جمله 50% آن برای به دست آوردن H_2, Cl_2, Na و $NaOH$، 17%برای پاک کردن شاهراها و سرک‌ها از برف و یخک، 12%در پروسس مواد غذایی در قطی‌ها، تصفیهٔ آب آشامیدنی، تهیهٔ رنگ‌ها و روغن‌ها و صنایع رابرسازی، کاغذ سازی و منسوجات، 10%برای تهیهٔ Na_2CO_3 ,4% برای تغذیهٔ حیوانات، 3%در طعام و 4%برای محصولات دیگر کیمیاوی به مصرف میرسد.

در وقت حل شدن در آب به اطراف آیون‌های Na^+ و Cl^- مالیکول‌های دو قطبی آب جمع می‌گردد؛ از این سبب محلول آبی و هم مذابهٔ آن هادی خوب برق می‌باشد:


$$NaCl(aq) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$


$$Na^+(H_2O)_6 \ ,(H_2O)_6Cl^-$$

۹– ۳: عناصر گروپ II اصلی (عناصر القلی زمینی)

تمام عناصر گروپ اصلی دوم فلزات بوده وازلحاظ کیمیاوی فعال می‌باشند؛ازین سبب درطبیعت به حالت خالص یافت نمی‌شوند. جدول زیر بعضی از خصوصیات فزیکی این عناصر را نشان می‌دهد:

جدول (9 - 3) خواص عناصر گروپ IIA

خواص	عناصر					
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
ساختمان الکترونی	$[He]2s^2$	$[Ne]3s^2$	$[Ar]4s^2$	$[Kr]5s^2$	$[Xe]6s^2$	$[Rn]7s^2$
کتلهٔ اتومی	9.01	24.31	40.08	87.62	137.33	226.03
شعاع اتومی به pm	112	160	197	215	222	–
شعاع آیونی به pm	31	65	99	113	135	148

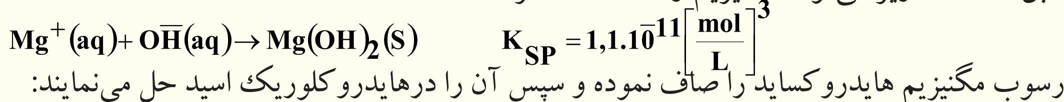
انرژی آیونایزیشن به kJ/mol	899 1757	738 1450	590 1145	548 1058	502 958	509 979
منفیت برقی	1.5	1.2	1.0	1.0	0.9	0.9
کثافت g/cm^3	1.86	1.74	1.55	2.6	3.5	5.5
نقطهٔ ذوبان به ^oC	1280	650	838	770	714	700
نقطهٔ غلیان به ^oC	2770	1107	1484	1383	1640	1527

مشهورترین سنگ معدنی بیریلیم به نام ($Beryl$) بوده که متشکل ازبلورهای ($3BeO, Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) است. بعضی ازاین بلورها تا چندین تن کتله دارد. زمرد نیز ازجمله انواع بریل می‌باشد که رنگ سبز آن مربوط به موجودیت نا خالصی های (Cr^+)است.

مگنیزیم(**Mg**) درسنگ‌های معدنی دریایی به نام **Dolomete** $CaCO_3, MgCO_3$ موجود بوده و نیزبه شکل کلوراید مضاعف باپوتاشیم به نام کارنالیت ($H_2O.MgCl_2.KCl$) **(Cornalite)** موجود می‌باشد. کلسیم ومگنیزیم قشرخارجی زمین راتشکیل داده، گچ **(Gypsum)** ($CaSO_4.2H_2O$) وکاربونیت‌ها به اشکال مختلف از کلسیم ساخته شده اند که مثال آن را می توان مرمر و لیمستون **(Limston)** ارائه کرد. کلسیم ومگنیزیم به شکل آیون‌ها درآب دریاها یافت می‌شوند. مواد بیالوژیکی هم موجود است که جزاساسی آن Mg ویا Ca می‌باشد، سلفات‌های باریوم، سترانسیوم(Sr) وهم کاربونیت‌های آن‌ها در طبیعت موجود است. راد یم (Ra) به شکل ناخالص درسنگ‌های معدنی یورانیم پیچبلند (pitchblend) موجود می‌باشد. رادیوم مانند یورانیم رادیواکتیف بوده ونصف طول عمرآن 1622 سال است. مگنیزیم وبیریلیم به حالت عنصری فلزی خالص نگهداری شده می‌تواند؛اما متباقی عناصراین گروپ فعال بوده به شکل خالص پیدانمی‌شود. ازبیریلیم راکت‌ها وسفینه‌ها ساخته شده وازهسته آن درتعاملات رادیواکتیف هستوی استفاده به عمل می‌آید. اگر بیریلیم کلوراید الکترولیز گردد، در نتیجه بیریلیم خالص حاصل می‌گردد که آنرا با مس به مقدار بسیارکم مخلوط کرده، الیاژ مستحکم آن‌ها حاصل شده و ازآن دردستگاه‌های برقی استفاده به عمل می‌آورند.

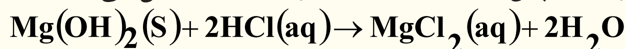
مگنیزیم فلز سفید رنگ مشابه به نقره بوده، از آکسیجن هوا متأثرشده، اکساید آن تولید می‌گردد. کثافت کم مگنیزیم سبب استعمال آن درطیاره سازی گردیده است.

طبق معادلات زیر می‌توان مگنیزیم را استحصال کرد:



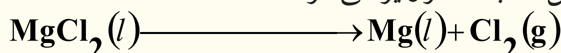
$$Mg^{+}(aq) + O\bar{H}(aq) \rightarrow Mg(OH)_2(S) \qquad K_{SP} = 1,1.1\bar{0}^{11}\left[\frac{mol}{L}\right]^3$$

رسوب مگنیزیم هایدروکساید را صاف نموده و سپس آن را درهایدروکلوریک اسید حل می‌نمایند:



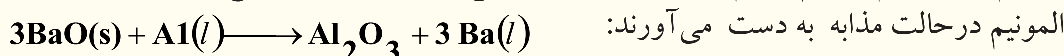
$$Mg(OH)_2(S) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + 2H_2O$$

بالاخره $MgCl_2$ را خشک کرده سپس به شکل مذابه الکترولیز می‌گردد:



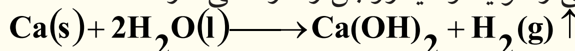
$$MgCl_2(l) \longrightarrow Mg(l) + Cl_2(g)$$

کلسیم، سترانشیم وباریم را هم به روش الکترولیز املاح مذابه آن‌ها ویا ارجاع اکساید آن‌ها توسط



المونیم درحالت مذابه به دست می‌آورند: $3BaO(s) + A1(l) \longrightarrow Al_2O_3 + 3\,Ba(l)$

عناصرالقلی زمینی درقشرخارجی خود دوالکترون (ns^2) دراوربیتال S خود دارا بوده وانرژی آیونایزیشن هردو الکترون آن‌ها کم می‌باشد. ازهایدریشن اکسایدهای این عناصر القلی حاصل شده وعناصر این گروپ آب را ارجاع ساخته، القلی را تولید وهایدروجن را آزاد می‌سازد:



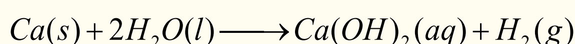
$$Ca(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2(g)\uparrow$$

اما بیریلیم حتا اگر آنرا تا رنگ قرمزی هم حرارت دهیم، آب را ارجاع کرده نمی‌تواند.

۹ – ۳ – ۱: کلسیم (Calcium)

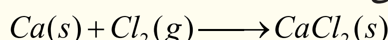
کلسیم در گروپ دوم و پریود چهارم جدول دوره یی قرار دارد. در قشر زمین از $3-4\%$ از نگاه کتله موجود است. کلسیم به شکل $CaCO_3$ به نام‌های سنگ چونه، کلسایت، تباشیر و مرمر دولومایت $(CaCO_3 \cdot MgCO_3)$، جیپسوم $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ و کلسیم فلوراید (CaF_2) با عناصر دیگر یافت می‌شود. نمک‌های سلیکاتی، سلفیتی و فاسفیتی آن نیز در زمین موجود است.

کلسیم با آب سرد تعامل کرده، هایدروکساید و هایدروجن راتشکیل می‌کند که تعامل آن با آب نسبت به تعامل فلزات القلی با آب به کندی صورت می‌گیرد:



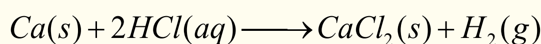
$$Ca(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + H_2(g)$$

کلسیم با گاز کلورین تعامل نموده، کلسیم کلوراید راتشکیل می‌دهد:



$$Ca(s) + Cl_2(g) \longrightarrow CaCl_2(s)$$

همچنان کلسیم با تیزاب‌ها تعامل نموده   گازهایدروجن را آزاد می‌نماید:



$$Ca(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(s) + H_2(g)$$

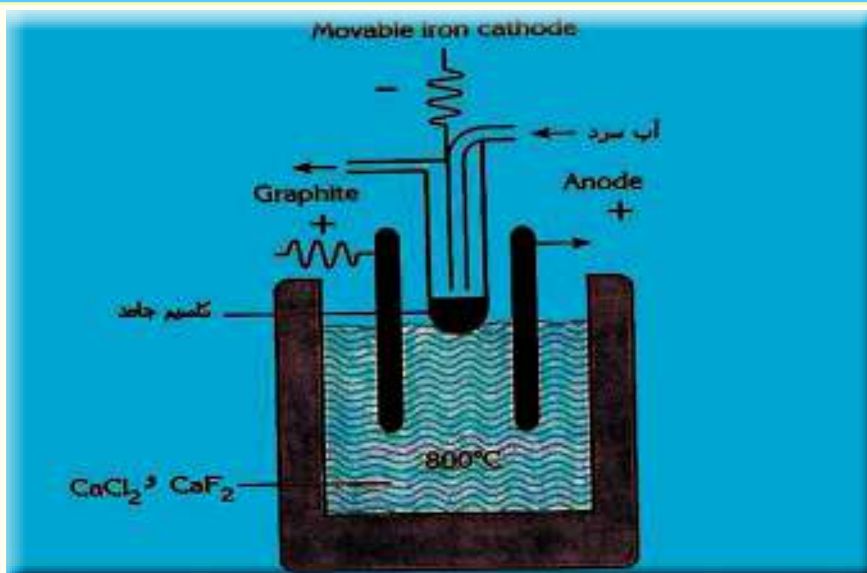


$$Ca(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow CaSO_4(s) + H_2(g)$$

استحصال کلسیم

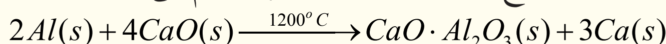
کلسیم را از الکترولایز مذابهٔ مخلوط $CaCl_2$ با CaF_2 (درجهٔ ذوبان آن از درجهٔ ذوبان Ca فلزی یعنی $840C^{\circ}$ پایین آورده شود.) به دست می‌آورند.

طبق شکل (9 - 8) Ca در کتود آهنی وگاز کلورین در انود گرافیتی جمع شده که یک گاز قیمتی می‌باشد.



شکل (9 - 8) دستگاه تهیهٔ کلسیم فلزی

طریقهٔ دیگر به دست آوردن کلسیم عبارت از ارجاع اکساید آن توسط فلزالمونیم می‌باشد:



$$2Al(s) + 4CaO(s) \xrightarrow{1200^o C} CaO \cdot Al_2O_3(s) + 3Ca(s)$$

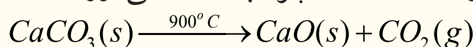
از فلز کلسیم در ساختن بعضی الیاژها استفاده می‌نماید.

مرکبات کلسیم

کلسیم اکساید یا چونهٔ زنده (CaO)

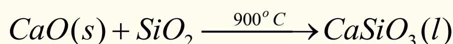
چونه در ساختن سمنت به کار رفته واین مرکب را از حرارت دادن سنگ چونه به دست می‌آورند:

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{900^o C} CaO(s) + CO_2(g)$$



چونه به درجهٔ حرارت بالاتر از $900^o C$ با ریگ ترکیب گردیده، کلسیم سلیکیت را تولید می‌نماید که ناپاکی موجود در سنگ است :

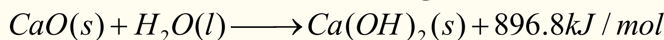
$$CaO(s) + SiO_2 \xrightarrow{900^o C} CaSiO_3(l)$$



CaO مادهٔ سفید و بی شکل (amorphous) می‌باشد.

چونه با آب تعامل نموده، آب چونه (چونهٔ مرده) راتولید می‌نماید:

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + 896.8kJ / mol$$



مخلوط $CaO(s) + NaOH(s)$ به نام سودالایم ($Soda\lim e$) یاد می‌شود.

مورد استعمال چونهٔ زنده (CaO)

1 -برای نرم کردن آب سخت.

2 -برای ساختن پودر بلیچنگ(پاک کننده) $Ca(ClO)_2$

3 -چونه برای سفیدنمودن شیرهٔ بوره به کار می‌رود.

4 -به حیث آب جذبان درگازها و الکول‌ها استعمال می‌شود

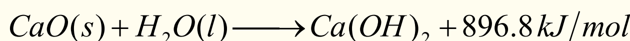
5 - چونه در تولید سمنت، شیشه و $CaCl_2$ استعمال گردیده و مخلوط ریگ، چونه و آب را به

نام چونهٔ سخت، ضد رطوبت و عایق یاد می کند، اگر سمنت با چونه یکجا گردد، ماده ای حاصل می گردد که واترپروف (عایق آب) است.

6 - چونهٔسفید در لابراتوار به حیث مادهٔ تشخیص کنندهٔ CO_2 استعمال می گردد.

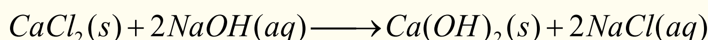
کلسیم هایدروکساید یا چونهٔ مرده $Ca(OH)_2$

چونه با آب تعامل نموده، چونهٔ مرده به دست می آید:



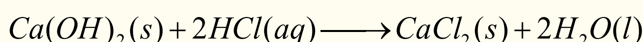
$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2 + 896.8\,kJ/mol$$

به همین ترتیب از تعامل $CaCl_2$ و $NaOH$ نیز کلسیم هایدروکساید تشکیل می گردد:



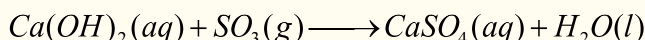
$$CaCl_2(s) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + 2NaCl(aq)$$

کلسیم هایدروکساید با تیزاب‌ها تعامل نموده نمک و آب راتولید می‌نماید:



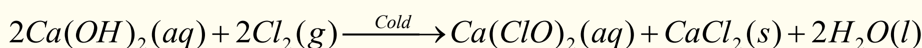
$$Ca(OH)_2(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(s) + 2H_2O(l)$$

کلسیم هایدروکساید با اکساید تیزابی تعامل می‌نماید، نمک و آب را تشکیل می‌دهند:



$$Ca(OH)_2(aq) + SO_3(g) \longrightarrow CaSO_4(aq) + H_2O(l)$$

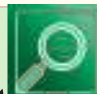
کلسیم هایدروکساید در سردی با گاز کلورین تعامل می کند:



$$2Ca(OH)_2(aq) + 2Cl_2(g) \xrightarrow{Cold} Ca(ClO)_2(aq) + CaCl_2(s) + 2H_2O(l)$$

کلسیم کاربونیت $CaCO_3$

کلسیم به شکل سنگ چونه $CaCO_3$، مرمر $CaCO_3$، صدف ها $CaCO_3.Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$، و دولومایت $(CaCO_3 \cdot MgCO_3)$ پیدا می‌شود.

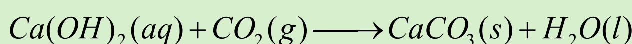


فعالیت

استحصال $CaCO_3$ از چونهٔ مرده و CO_2

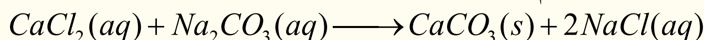
سامان و مواد مورد ضرورت: $Ca(OH)_2$، CO_2، آب، بیکر، تیوب شیشه یی.

طرز العمل: مقدار کمی $Ca(OH)_2$ را در آب مقطر در یک بیکر اضافه نمایید تا حل گردد، محلول حاصله را هوادهی نماید، دراین صورت کلسیم کاربونیت رسوب می‌نماید، قسمی که در نخست محلول شیر مانند حاصل گردیده و سپس در زیر رسوب تشکیل می‌شود:



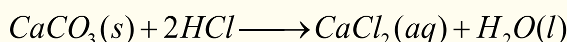
$$Ca(OH)_2(aq) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$$

ازتعامل $CaCl_2$ و سودیم کاربونیت، کلسیم کاربونیت تولید می‌شود:



$$CaCl_2(aq) + Na_2CO_3(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) + 2NaCl(aq)$$

تیزاب‌ها، سنگ چونه را منحل می‌سازد:



$$CaCO_3(s) + 2HCl \longrightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l)$$

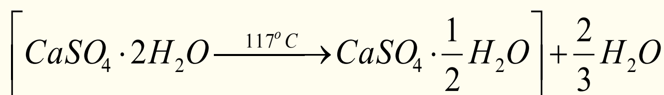
آب باران با CO_2 اضافی اتموسفیر تعامل نموده، سبب تولید تیزاب کاربن $H_2CO_3(aq)$ می‌گردد. این تیزاب توسط زمین جذب گردیده، سنگ های $CaCO_3$ را به شکل نمک‌های منحل تولیدمی نمایند که در داخل زمین سبب تشکیل ساختمان‌های به نام شفشاهنگ $(Stalactite)$ و گل فهشنگ $(Stalagmite)$ می گردند:



شکل (9 - 9) شفشاهنگ و گل فهشنگ

کلسیم سلفیت دای هایدریت (گچ) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

کلسیم سلفیت بدون آب $CaSO_4(Anhydrite)$ به نام پلستر سوختهٔ مرده یاد می‌شود که توان جذب آب را ندارد. اگر پلستر پاریس با آب به نسبت کتلوی $\frac{1}{3}$ مخلوط گردد، در مدت $5-15$ دقیقه به گچ تبدیل شده، سخت می گردد. علاوه کردن کمی نمک طعام سرعت سخت شدن را سریع و علاوه کردن بورکس کم می‌سازد. تبدیلی گچ به پلستر پاریس و پلستر مرده قرار تعامل زیر صورت می گیرد:



$$\left[CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{117^o C} CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O\right] + \frac{2}{3}H_2O$$

Gypsum *Plaster of Paris*



$$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O \longrightarrow CaSO_4(anhydrite) + 0.5H_2O$$

DeadburntPlaster

پلستر پاریس برای قالب بندی استخوان‌های شکستهٔ بدن انسان‌ها، در طب دندان در قالب بندی و ساختن دندان‌ها استعمال می گردد.

فورمول پلستر پاریس را به شکل $2CaSO_4 \cdot H_2O$ نیز می‌نویسند.

۹–۴ : عناصرگروپ III اصلی

عناصر گروپ III اصلی دارای ساختمان الکترونی قشرولانسی ns^2np^1 بوده و بورون اولین عنصراین گروپ است که خواص غیر فلزی را دارا می‌باشد. اکساید وهایدروکساید آن خاصیت تیزابی را دارا بوده و با هایدروجن مرکبات مختلف دوعنصری را تشکیل می‌دهد.

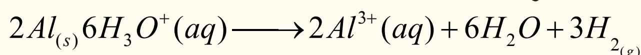
جدول زیر خصوصیات فزیکی عناصر این گروپ را نشان می‌دهد:

جدول (9 - 4) خصوصیات فزیکی عناصر این گروپ III اصلی

5	B	10.811	2079	2550	2.0	3 He $2s^2 2p^1$
13	Al	26.982	660.37	2467	1.5	3 Ne $3s^2 3p^1$
31	Ga	69.723	29.78	2403	1.8	3 Ar $3d^{10} 4s^2 4p^1$
49	In	114.82	156.6	2080	1.5	3 Kr $4d^{10} 5s^2 5p^1$
81	Tl	204.38	303.5	1457	1.4	1,3 Xe $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$

الومینیم (Alumenium)

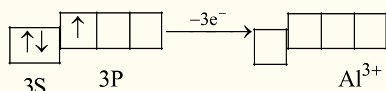
الومینیم عنصر دومی این گروپ بوده، خواص فلزی مشخص را دارا می‌باشد وخواص غیرفلزی آن کمتر محسوس است، تنها درمقابل تیزاب‌های قوی والقلی‌های قوی خواص امفوتریک را ازخود نشان می‌دهد؛ ازاین سبب با شبه فلزات وجه مشترک دارد:



$$2Al_{(s)} 6H_3O^+(aq) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 6H_2O + 3H_{2(g)}$$

الومینیم درترکیب قشر زمین به مقدار فراوان موجود بوده؛ اما با آن هم غلظت آن درسنگ‌های معدنی کم است. المونیم در ترکیب قشر زمین 7.5% از نگاه کتله موجود است. در مرکبات نمبراکسیدیشن +3 را دارا است، در این حالت المونیم ساختمان الکترونی گاز نجیب Ne را اختیار می‌نماید.

المونیم کامپلکس‌های با عدد کواردنیشن 4 را می‌سازند؛زیرا چهار اوربیتال خالی را به شکل آیون دارا است:



منبع مهم پیدایش آن درسنگ بوکسیت (Bauxite) بوده که درصنعت الومینیم را ازهمین سنگ استخراج می‌نمایند، این سنگ نوعی ازسنگ‌های آبدار نا خالص بوده که از آن Al_2O_3 را به دست آورده و سپس آن را درکریولیت (Na_3AlF_6) ذوب شده حل می‌نمایند و به شکل مذابه الکترولیزمی گردد. المونیم به شکل خالص فلزی در طبیعت موجود نیست. سنگ مهم آن بوکسایت ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$) و منرال‌های دیگر آن ارتوکلاز ($KAlSi_3O_6$)، بیریل ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$)، کریولایت (Na_3AlF_6) و کورندم (Al_2O_3) اند.



شکل (9 - 10) لعل و یاقوت

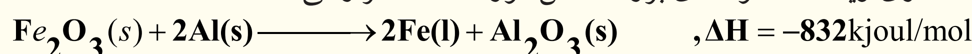
اگر مقداری از کرومیم در ساختمان کرستلی کورندم مخلوط باشد، کرستل به رنگ سرخ معلوم شده و به نام لعل یاد می‌شود. بعضی از کرستل‌های کورندم دارای عنصر کوبالت می‌باشد که آن را یا قوت آبی گویند.

ازارجاع‌الومینیم ($Al^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Al$) در موجودیت یک امپیر برق درمدت 80 ساعت یک مول ($27g$) الومینم تولید می گردد. یک

قطی کوکاکولا ویا فانتا همین مقدار کتله را دارا بوده که بعد از صرف ونوشیدن آن، قطی‌ها دوباره جمع آوری گردیده وغرض به دست آوردن الومینم دوباره ذو ب می‌شوند.

الومینیم، فلز سبک بوده وهادی خوب برق وحرارت می‌باشد. با وجودی‌که پوتنسیال آن $\Xi_0 = -1.66V$ است وقاعد تا" باید به آسانی به کتیون مبدل گردد؛ اما چون به آسانی سطح آن را اکساید فرا گرفته وازاین عمل آن کاسته می‌شود.

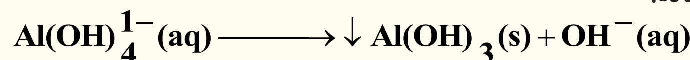
الومینیم یک فلز سبک بوده ومقاومت آن زیاد است، درطبیعت به مقدارزیاد یافت می‌شود ودرصنعت ازآن به مقدار زیاد استفاده به عمل می‌آید. انواع الیاژهای آن با فلزات از قبیل مس، سیلینیم درکارهای ساختمانی ودرانتقال برق ازیک ساحه به ساحه دیگر استفاده به عمل میآوردند. خاصیت دیگر الومینیم عبارت ازارجاع فلزات دیگر؛ به طورمثال: آهن بوده که توأم با آزاد شدن انرژی صورت می گیرد، دراین صورت ازاکساید فلزات؛ به طورمثال: اکساید آهن، فلز خالص را تولید می‌نمایند که ازاکساید آهن درنتیجهٔ ارجاع آن توسط الومینیم مذابهٔ آهن حاصل شده و آن را در ولدنگ کاری ویا اتصال لوله‌های بزرگ آهن مورد استفاده قرار می‌دهند:



$$Fe_2O_3(s) + 2Al(s) \longrightarrow 2Fe(l) + Al_2O_3(s) \qquad ,\Delta H = -832 kjoul/mol$$

اکسایدهای الومینیم

الومینیم اکساید (Al_2O_3) که به نام الومین نیزیاد می گردد، به طریقه بایر(**Bayer**)ازبوکسیت به دست می‌آید، طوری که بوکسیت ناخالص را درمحلول آبی سودیم هایدروکساید حل نموده، درنتیجه الومین وسیلیکان باداشتن خاصیت امفوتریک دراین محلول حل می گردد ودیگر ناخالصی ها؛ به طورمثال: نمک‌های آهن به شکل گل سرخ رنگ رسوب می‌نمایند، سپس آن را توسط CO_2 غرض کم شدن (OH^-)اسیدی نموده؛ دراین صورت آیون‌های الومینات تجزیه گردیده، حال آنکه سلیکات‌ها به شکل منحل باقی می‌ماند:



$$Al(OH)_4^{1-}(aq) \longrightarrow \downarrow Al(OH)_3(s) + OH^-(aq)$$

الومینیم هایدروکساید خنثی رسوب کرده، بعد ازخشک کردن وصاف نمودن به حرارت $1200^\circ C$ به الومین خالص مبدل می گردد.

الومینیم به شکل خالص وجامد دارای الوتروپی‌های بلوری مختلف بوده، الوتروپی α آن ماده سخت به رنگ بنفش تیره است وشکل γ آن دارای کثافت کمتربوده وفعالیت کیمیاوی آن بیشتراست که به حیث ماده آب جذ بان عمل نموده ودرکروماتوگرافی ازآن استفاده به عمل می آید. انواع نا خالص الومین به حیث سنگ‌های قیمتی درجواهر به مصرف میرسد. اگرناخالصی درالومین ها Cr^{3+} باشد، به نام یاقوت ویالعل یاد شده واگر آیون‌های Fe^{3+} و Ti^{4+} درالومین موجود باشد، به نام یاقوت سرخ لاجوردی یاد می گردد. درصورتیکه تنها Fe^{3+} با الومین مخلوط باشد، به نام یاقوت زرد مشهوراست.

الومینات‌ها (الون‌ها)

اگر Al_2O_3 با H_2SO_4 تعامل نمایند، الومینیم سلفیت حاصل می‌شود.

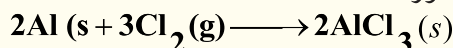
الومینیم سلفیت یا الون را درصنعت کاغذ سازی برای لخته کردن الیاف سلولوز وتبدیل آن به ورقه‌های سخت به کار می‌برند. الون واقعی که نام الومینیم ازآن اشتقاق یافته است. نوع سلفیت

است که فورمول عمومی آن $Me^{+}(Al^{3+})(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ می‌باشد. در اینجا Me^{+} می‌تواند K و (NH_4^+) باشد $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ و $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O,$ است که به نام زمچ نیز یاد می‌شوند.

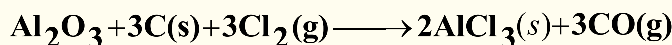
مرکب $Al(OH)_3$ خاصیت جذب قوی را دارا بوده ونا خالصی‌های موجود درآب را به خود جذب می‌نماید که درروی صافی‌های تصفیه آب باقی می‌ماند.

مرکبات هلوجن دار الومینیم

الومینیم کلوراید ازجمله کتلست‌های مهم بوده که درصنعت آن را از تعامل مستقیم کلورین و الومینیم ویا تعامل کلورین باالومین (Al_2O_3) به دست می‌آورند:



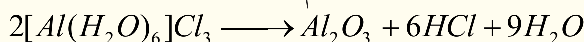
$$2Al\,(s) + 3Cl_2(g) \longrightarrow 2AlCl_3(s)$$



$$Al_2O_3 + 3C(s) + 3Cl_2(g) \longrightarrow 2AlCl_3(s) + 3CO(g)$$

الومینیم کلوراید مرکب جامد آیونی بوده که درآن کتیون Al^{3+} توسط شش آیون کلوراید (Cl^-) احاطه گردیده است. بلور های $(AlCl_3)$ به حرارت $192^{\circ}C$ تصعید نموده و بخارات آن به شکل Al_2Cl_6 دیده می‌شود ومشابه به Dimer بورون کلوراید ودای میر بورون برومایید است. چون الومینیم برومایید والومینیم آیوداید زیاد تر قطبی بوده؛بنابراین درحالت جامد و یا مایع نیز به شکل مالیکولی دایمیرمشاهده شده وپایدار می‌باشند.

تعامل الومینیم کلوراید با آب نوع تعامل Exothermic بوده، زمانی‌که این مرکب در هوای مرطوب قرار گیرد، بخارات هایدروکلوریک ازآن متصاعد می‌گردد. به صورت عموم الومینیم کلوراید دربلورهای مالیکولی خود شش مالیکول آب بلوری را دارا است که فورمول جمعی آن $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ بوده و فورمول کامپلکس آن $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ است، ازین مرکب به حیث ادویه کشنده بکتریا وماده ضد بوی نا مطبوع استفاده می‌گردد. اگر $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ حرارت داده شود، درنتیجه الومینیم کلوراید خشک حاصل نشده؛ بلکه تجزیه آن صورت گرفته Al_2O_3 و HCl حاصل خواهد شد؛ زیرا رابطهٔ $Al-O$ نسبت به رابطهٔ $Al-Cl$ مستحکم است:



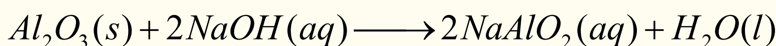
$$2[Al(H_2O)_6]Cl_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 6HCl + 9H_2O$$

مصارف سالانهٔ المونیم در جهان به 25 تن بالغ می‌گردد.

استحصال المونیم

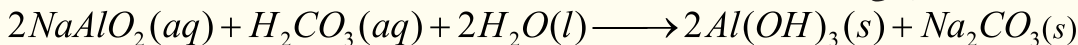
المونیم را از تجزیهٔ برقی Al_2O_3 به دو طریقه استحصال می‌نمایند که هر روش دو مرحله دارد، در مرحلهٔ اول استحصال Al_2O_3 از بوکسیت $(Al_2O_3 \cdot 2H_2O)$ ودر مرحلهٔ دوم استحصال Al فلزی از Al_2O_3 است. در بوکسیت به اندازه $50-60\%$ المونیم اکساید و باقیماندهٔ آن SiO_2 و اکسایدهای Zr, Ti و V می‌باشند.

در مرحلهٔ اول بوکسیت را به اساس روش بایر $(Bayer\ Process)$ ازسنگ معدنی آن جدا می‌سازد، بعد از آن بوکسیت حاصله را تحت فشار زیاد و حرارت $150-170^{o}C$ با محلول $NaOH$ مخلوط می‌نمایند. اکسایدهای اضافی تشکیل شده توسط عملیهٔ فلتر جدا شده و اکساید المونیم به سودیم میتا المونیت تبدیل می‌گردد:



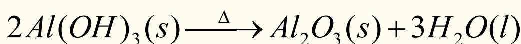
$$Al_2O_3(s) + 2NaOH(aq) \longrightarrow 2NaAlO_2(aq) + H_2O(l)$$

درمحیط تیزابی سودیم میتا المونیت به المونیم هایدروکساید غیر منحل تبدیل شده، بعد از آن مخلوط را فلتر می‌نماید:



$$2NaAlO_2(aq) + H_2CO_3(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2Al(OH)_3(s) + Na_2CO_3(s)$$

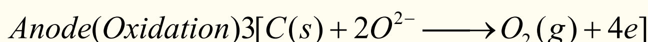
المونیم هایدروکساید حاصل شده را حرارت می‌دهند تا به Al_2O_3 تبدیل گردد:



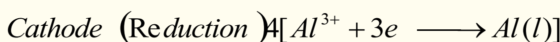
$$2Al(OH)_3(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 3H_2O(l)$$

در مرحلهٔ دوم المونیم اکساید خالص را تجزیهٔ برقی می‌نماید. این روش را به نام روش مارتین هال (Martin Hall) یاد می کنند.

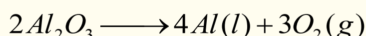
الکترودهای حجرهٔ مارتین هال از کاربن ساخته شده و محلل آن کریولایت (Na_3AlF_6) بوده که درجهٔ ذوبان المونیم اکساید را از 2045^oC به 1000^oC پایین می‌برد:



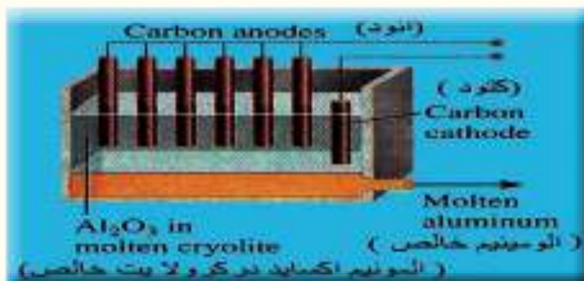
$$Anode(Oxidation)\ 3[C(s) + 2O^{2-} \longrightarrow O_2(g) + 4e]$$



$$Cathode\ (Reduction)\ 4[Al^{3+} + 3e \longrightarrow Al(l)]$$

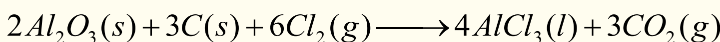


$$2Al_2O_3 \longrightarrow 4Al(l) + 3O_2(g)$$

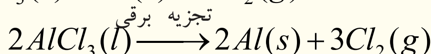


شکل (9 - 11) استحصال الومنیم از تجزیهٔ برقی

روش دوم استحصال الومنیم نسبت به روش اول (روش بالا) 70% ارزانتر بوده؛ زیرا در این روش بوکسیت بدون آب را به کمک کاربن باگاز کلورین تعامل داده و آن را به $AlCl_3$ تبدیل می‌نماید، المونیم کلوراید ذوب شده را الکترولیز می‌نماید:



$$2Al_2O_3(s) + 3C(s) + 6Cl_2(g) \longrightarrow 4AlCl_3(l) + 3CO_2(g)$$

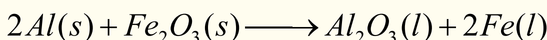


$$2AlCl_3(l) \xrightarrow{\text{تجزیه برقی}} 2Al(s) + 3Cl_2(g)$$

خواص کیمیاوی المونیم

۱– تعامل الومنیم با اکساید آهن

پودر المونیم با اکساید آهن (III) (Fe_2O_3) تعامل نموده، 3000^oC حرارت را تولید می کند؛ از این رو به نام تعامل ترمیت یاد می‌شود:



$$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(l) + 2Fe(l)$$

از این تعامل در ولدنگ نمودن فولاد و آهن استفاده می کنند.

۲– تعامل المونیم با تیزاب‌ها

الومینیم با تیزاب‌های رقیق HCl و H_2SO_4 در شرایط عادی تعامل نموده، هایدروجن را آزاد می‌سازد و با غلیظ آن در موجودیت حرارت تعامل می‌نماید و هایدروجن را آزاد نمی‌نماید:

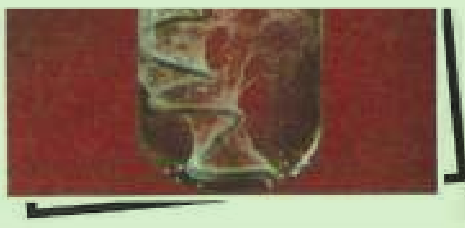


فعالیت

تعامل المونیم با تیزاب رقیق نمک

سامان و مواد مورد ضرورت: تست تیوب‌ها، تست تیوب دانی، سیم المونیم خالص و تیزاب رقیق HCl.

طرز العمل: در یک تست تیوب یک مقدار HCl را انداخته، در آن سیم المونیمی را داخل نمایید، انتظار بکشید تا تغییراتی رونما و شما آن را دیده نموده بتوانید، مشاهده‌های تان را بعد از اجرای عملیه تعامل به شکل گروهی یادداشت و در کتابچه‌های تان بنویسید.



شکل(9 – 12): تعامل الومینیم با تیزاب نمک

۹ –۵ : فلزات انتقالی (Transition metals)

عناصر جدول دوره یی که سویه‌های فرعی d و f آن‌ها توسط الکترون‌ها درحالت پر شدن است. 68 عنصر در بین گروپ 2 و 3 اصلی قرار دارند، 40 عنصر که در داخل جدول اند، اوربیتال‌های سویهٔ فرعی d و از 28 عنصر که در قسمت پایانی جدول قرار دارند، اوربیتال‌های سویهٔ فرعی f آن‌ها توسط الکترون‌ها در حالت پر شدن قرار دارند.

جدول (9 - 5) یک عده خصوصیات عناصر انتقالی پریود چهارم

خواص	عناصر									
	Sc	Ti	v	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
ساختمان الکترونی	$[Ar]4s^2 3d^1$	$[Ar]4s^3 3d^2$	$[Ar]4_{s^2}3d^3$	$[Ar]4s^1 3d^5$	$[Ar]4s^2 3d^5$	$[Ar]4s^2 3d^6$	$[Ar]4s^2 3d^7$	$[Ar]4s^2 3d^8$	$[Ar]4s^1 3d^{10}$	$[Ar]4s^2 3d^{10}$
کتلهٔ اتومی	44.95	47.88	50.94	51.99	54.93	55.84	58.93	58.69	63.54	63.39
شعاع اتومی به pm	162	147	134	130	135	126	125	124	128	138
شعاع آیونی به pm	$-M^2+$ $8\,1m^{3+}$	99 77	88 74	85 64	80 66	77 60	75 64	60 -	72 –	–
انرژی آیونایزیشن به kJ/mol	631 I 1235 II 2389 III	6581 1309 2650	650.3 1413 2828	652.8 1591 2986	717.5 1509 3250	759.4 1561 2956	758.8 1645 3231	736.7 1751 3393	745.5 1958 3578	906.4
منفیت برقی	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65
کثافت g/cm^3	30	4.51	6.1	7.19	7.43	7.86	8.9	8.9	8.96	7.14
نقطهٔ ذوبان به ^oC	1539	1668	1900	1875	1245	1536	1495	1453	1083	419.5
نقطهٔ غلیان به ^oC	2730	3260	3450	2665	2150	3000	2900	2730	2595	906

عناصر انتقالی انواع مختلف نمبرهای اکسیدیشن را اختیار می کنند.

جدول (9 - 6) نمبرهای اکسیدیشن ممکنهٔ عناصر انتقالی

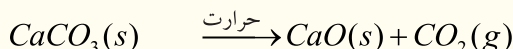
گروپ‌های عناصرانتقالی									
III B	IV B	VB	VI B	VII B	VIII B			IB	IIB
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+3	+2 +3 +4	+1 +2 +3 +4 +5	+2 +3 +6	+2 +3 +4 +6	+2 +3 +4 +6	+1 +2 +3	+2 +3	+1 +2	+2
y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
+3	+2 +3 +4	+2 +3 +4 +5	+2 +3 +4 +5 +6 +7 +8	+2 +3 +4 +5 +6 +7	+2 +3 +4 +5 +6 +7 +8	+1 +2 +3 +4 +5 +6	+2 +3 +4	+1 +2 +3	+2
La	Hf	Te	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
+3	+3 +4	+2 +3 +4 +5	+2 +3 +4 +5 +6	+3 +4 +5 +6 +7	+2 +3 +4 +5 +6 +8	+1 +2 +3 +4 +5 +6	+2 +3 +4 +5 +6	+1 +3	+1 +2

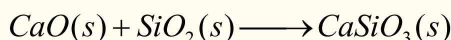


شکل (9 – 13) اشکال بعضی از فلزات انتقالی

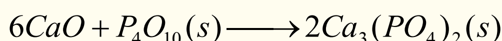
۹ – ۵ - ۱: آهن (Ferrium)

آهن نسبت به تمام فلزات انتقالی مورد استعمال زیاد تر داشته وبعد ازالومینیم فراوان ترین عنصر قشر زمین است که 4.7% قشر زمین را تشکیل می‌دهد. سنگ معدنی مشهور آهن عبارت از هماتیت (Fe_2O_3)، مگنیت Fe_3O_4 و پیریت آهن سلفاید FeS_2 بوده و سنگ پیریت را به نام طلا دیوانه نیز یاد می‌نمایند؛ زیرا ازلحاظ جلا ورنگ با طلا مشابه است. ازپیریت، آهن را استحصال نمی‌نمایند؛ زیرا سلفر به حیث ماده ناخالص درآن موجود بوده؛ اما هیماتیت ومگنیت را درکوره‌های بلند همراهی سنگ آهک وذغال سنگ پر و آنها را درهوای آزاد ارجاع نموده، درنتیجه کلسیم اکساید را ازسنگ آهک به دست می‌آورند که ناخالصی‌های سنگ معدنی را طبق معادلات زیر ازبین می‌برند:


$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\text{حرارت}} CaO(s) + CO_2(g)$$


$$CaO(s) + SiO_2(s) \longrightarrow CaSiO_3(s)$$

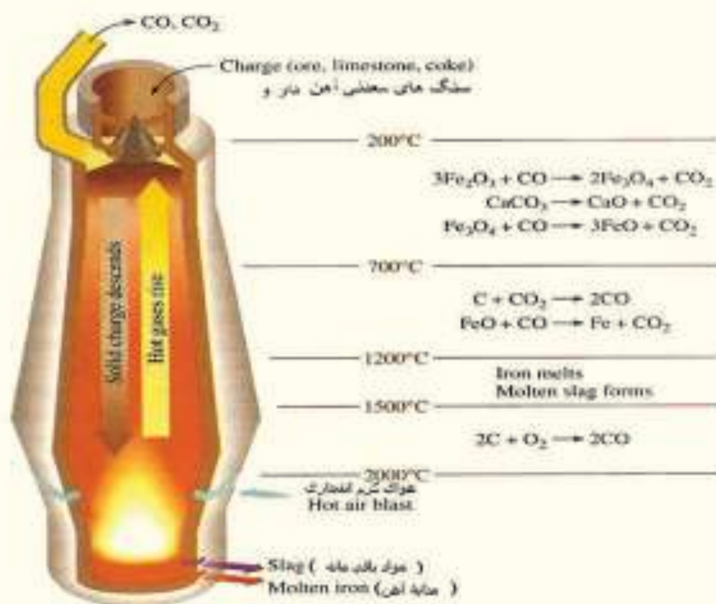

$$CaO + Al_2O_3 \longrightarrow Ca(AlO_2)_2(l)$$


$$6CaO + P_4O_{10}(s) \longrightarrow 2Ca_3(PO_4)_2(s)$$

مخلوط مرکبات مختلف در درجه بلند کوره ذوب شده همه به شکل مذابه بوده، چون نسبت به آهن سبک اند؛ بنابراین بالاتر ازمذابهٔ آهن قراردارند.

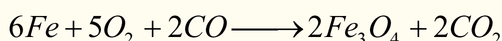
ارجاع آهن توسط کاربن مونواکساید ومعادلهٔ تعامل آن درقسمت‌های مختلف کوره قرار زیر است:

درقسمت‌بلند کوره Fe_2O_3 به Fe_3O_4 مبدل می گردد:



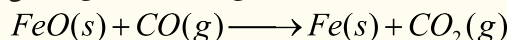
شکل (9 – 14) کوره بلند تخلیص آهن وتعاملاتی درآن

درقسمت پایین کوره:


$$6Fe + 5O_2 + 2CO \longrightarrow 2Fe_3O_4 + 2CO_2$$


$$Fe_3O_4(s) + CO(g) \longrightarrow 3FeO(s) + CO_2(g)$$

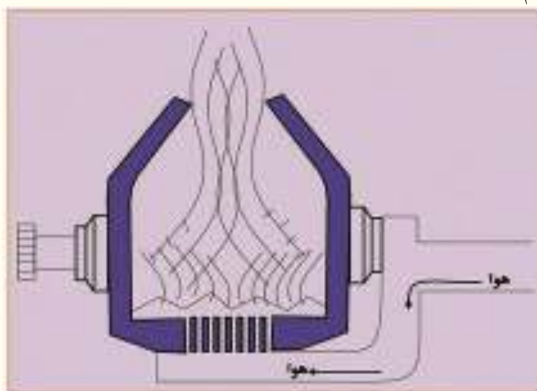
درنواحی وسط کوره به حرارت 1000^0C اکساید آهن FeO به آهن تبدیل می گردد:



$$FeO(s)+CO(g)\longrightarrow Fe(s)+CO_2(g)$$

درقسمت پایینی کورهٔ چدن خام که 5 % کاربن و دیگرناخالصی درآن موجود است، جمع می گردد. اولین مرحلهٔ ساختن فولاد تخلیص چدن است. از ناخالصی‌های موجود چدن (علاوه ازکاربن)می‌توان سلیکان، فاسفورس و سلفر را نام برد.

روش جد ید که به نام میتود بسمر(Bessemer) یاد شده است، توسط یک دستگاه تبدیل کننده صورت می‌گیرد، این تبدیل کننده عبارت ازظرف فلزی استوانهٔ شکل بزرگ است که بالای محور خود الی 180° چرخش را انجام داده می‌تواند. جدار داخلی آن در نخست توسط مواد مقاوم وبعد از آن توسط موادی دارای خاصیت قلوی؛ به طورمثال: دولومیت کاربونیت مضاعف Ca و Mg پوشانده شده است.



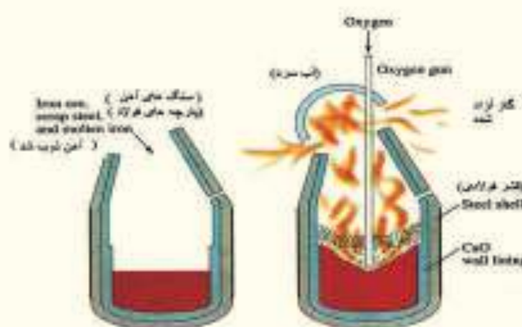
شکل (9 - 15) دستگاه تبدیل کننده مدرن بسمر:

گنجایش مواد دراین ظرف درحدود 25 تن است،

درنتیجهٔ عمل حرارت دولومیت تجزیه شده واکسایدهای MgO و CaO حاصل می‌شود.

ازمخلوط آهن مذابه هوای متراکم شده وگرم عبور داده شده که درنتیجه ناخالصی‌های آهن سلفر، فاسفور و سلیکان در نخست به اکسایدهای مربوط شان مبدل گردیده سپس با CaO و MgO تعامل نموده، نمک‌های را تشکیل می‌دهند که نسبت به آهن سبک بوده ودرمذابهٔ آهن شناورشده و درسطح آن قرار می گیرند. شکل (9 - 16) دستگاه تبدیل کنندهٔ مدرن بسمر را نشان می‌دهد

روش جدید ی به عوض روش بسمر به میان آمده که در این روش ازسیستم کورهٔ باقلب باز (Open-hearth furnace) استفاده به عمل می‌آید.

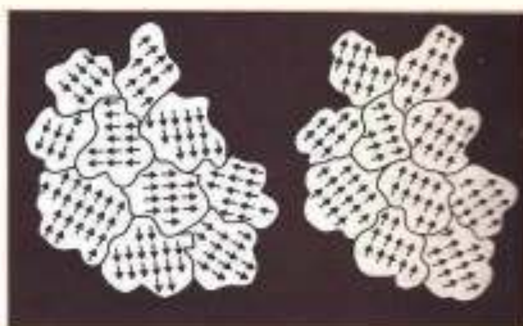


شکل (9–16) کورهٔ تخلیص آهن باقلب باز :

کف و د یواره این تبدیل کننده ازمواد ناسوز MgO و CaO پوشانده شده است و داخل آنرا با آهن ناخالص خارج شده ازکوره بلند و Fe_2O_3 وبالاخره سنگ آهک $(CaCO_3)$ پرمی نمایند.

هوای بسیار گرم ومخلوط گازهای گرم را برروی این مواد عبورمی‌دهند مجموعه‌یی این مخلوط را به شکل مذابه تبدیل می‌نمایند، دراین صورت اکسایدهای تیزابی با CaO تعامل نموده و ناخالصی‌های آهن توسط Fe_2O_3 به اکساید مربوط تبدیل گردیده وکاربن موجود درآهن به CO_2 مبدل

می گردد که به شکل حباب‌ها ازسطح مادهٔ مذابه خارج می‌شود وهم پوش ناسوز قسمت پایین کوره (کف کوره) با ناخالصی‌های دیگر آهن تعامل نموده و به شکل مواد گداخته شدهٔ سبک درسطح بالایی آهن ذوب شده قرارگرفته، جدا می گردد. روش یادشده طولانی تر از روش بسمربوده که 8 الی 10 ساعت طول کشیده؛ اما فولاد با کیفیت حاصل می گردد. کندی عمل روش بالا را با زیاد شدن حجم مواد می‌توان جبران کرد؛ به طورمثال: در هر مراتبهٔ پخت 200 تن آهن خالص حاصل می گردد. درصورتی که فلزات دیگر ازقبیل کوبالت، کرومیم، ونادیم و تنگستن علاوه گردد، فولاد باکیفیت حاصل می گردد. فیصدی اجزای فولاد ضد زنگ عبارت از 72% آهن، 19% کرومیم و 9% نیکل است.

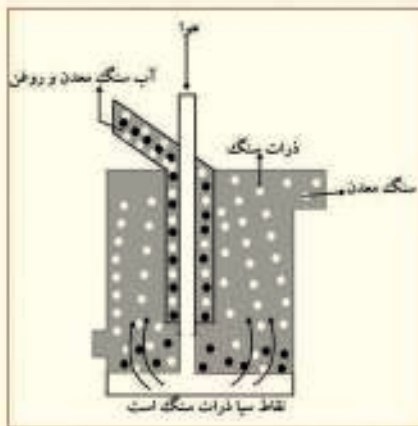

شکل (9 - 17) شکل ایجاد خاصیت مقناطیسی در آهن.

آهن فلزی خالص چندان سخت نبوده اما الیاژ آن با کاربن به آن سختی میبخشد ومقاومت آن مقابل فرسایش زیاد تر می گردد. فولاد خاصیت فیرومقنــاطیسی را دارا بوده؛ زیرا درآن الکترون‌های هم جهت وهمزمان به کمیت زیاد درحال حرکت می‌باشد که ساحه مقناطیسی را به میان می‌آورند و موجودیت الکترون‌های طاقه دراوربیتال‌های اقشار آن دیده شده می‌تواند:

پروسهٔ ساختن فولاد طوری است که فلزات چون: Mn, Cr و Ni بالای آن به اساس خواص فزیکی، کیمیاوی و میخانیکی علاوه می‌سازند. فولاد با ارزش فولاد ضد زنگ یا الیاژ (Stainless Steel) نام دارد که $Cr, 18-20\%$ و $Ni, 8-12\%$ را دارا باشد.

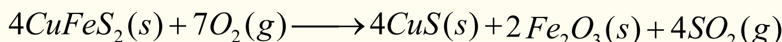
۹ - ۵ - ۲ : مس (Cupperium)

مس فعالیت کیمیاوی کمتر را دارا بوده وبالای بعضی ازصخره‌ها به شکل آزاد موجود می‌باشند؛ اما بخش زیاد مس کرهٔ زمین به شکل سلفایدها موجود است که سنگ معدنی آنرا به نام چالکوپریت $(CuFeS_2)$ یاد می‌نمایند وبه روش ریگ شوی آن را ازاین سنگ جدا می‌سازند، طوری که سنگ معدن دارنده مس را خورد ساخته وبه پودر مبدل می‌سازند، سپس آن را درمایعات شناور نموده تا مس ازسنگ معدنی جدا گردد، دراین مخلوط کمی روغن را نیز علاوه می‌نمایند و سپس هوا را از داخل مخلوط عبورمی‌دهند. سنگ معادن به شکل شناوردرقسمت بالای خاک وسنگ‌های سنگین درقسمت تحتانی ظرف قرارمیگیرند و سنگ‌های معدنی با هوا و روغن ازسوراخ‌های بالائی خارج می گردد، در این محل سنگ‌ها نسبتاً خالص شدهٔ به دست می‌آید. شکل زیر دستگاه تخلیص سنگ‌های مس را نشان می‌دهد:



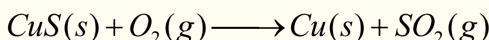
شکل (9 - 18) دستگاه جدا ساختن سنگ‌های معدنی مس از ناخالصی ها:

مس را ازسنگ‌های معدنی خالص شده مطابق عملیهٔ قبلی با دو روش می‌تواند به دست آورد.
که عبارت از روش *Pyrometallurgy* و دیگر آن *Hydro metallurgy* یعنی انحلالیت درمحلول آبی می‌باشد. در روش اول سنگ‌های معدنی را باهوا مخلوط می‌نمایند:



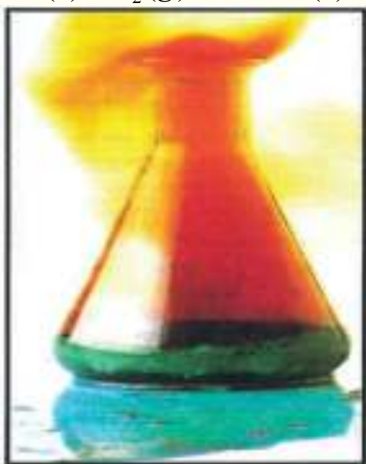
$$4CuFeS_2(s)+7O_2(g)\longrightarrow 4CuS(s)+2Fe_2O_3(s)+4SO_2(g)$$

در این صورت مقدار زیاد SO_2 حاصل می‌گردد که درهوا منتشرگردیده وعواقب خطرناکی را برای زنده گی ومحیط زیست درکره زمین به بار می‌آورد؛بنابراین باید این گاز به سلفوریک اسید مبدل گردد.
سلفاید مس CuS حاصل شده توسط ارجاع کننده‌ها ی قوی؛ به طورمثال: O_2 ارجاع وبه شکل خالص عنصری جدا می‌گردد:

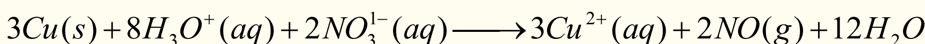


$$CuS(s)+O_2(g)\longrightarrow Cu(s)+SO_2(g)$$

در روش دوم، هایدرو میتالورجی، سنگ معدنی را درسلفوریک اسید حل نموده سپس آن را با ارجاع کننده‌ها که پوتانسیال آن پایین از $\frac{Cu^{2+}}{Cu}$ است، یک جا نموده در این صورت مس خالص عنصری به دست می‌آید. به روش الکترولیز نیز می‌توان مس را ازمرکبات آن بدست آورد.
مس هادی خوب برق بوده وازآن سیم‌های هادی برق را تهیه می‌نمایند. الیاژ خوب مس وقلعی را به نام برنز یاد می‌نمایند؛ به طورمثال: بیشترا درتیزاب‌ها به حالت عادی حل نمی‌گردد؛ اما دراسیدهای قوی غلیظ انحلالیت آن ممکن است:

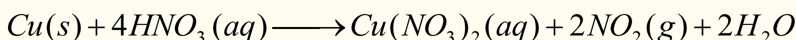


شکل (9 – 19) تعامل مس با تیزاب شوره غلیظ و استحصال نایتروجن دای اکساید.



$$3Cu(s)+8H_3O^+(aq)+2NO_3^{1-}(aq)\longrightarrow 3Cu^{2+}(aq)+2NO(g)+12H_2O$$

مس با تیزاب غلیظ شوره تعامل نموده، گاز NO_2 را تشکیل می‌دهد:



$$Cu(s)+4HNO_3(aq)\longrightarrow Cu(NO_3)_2(aq)+2NO_2(g)+2H_2O$$

سطح خارجی مس اکسیدی شده رنگ سبز را به خود اختیار نموده که باقی قسمت‌ها ی آن را از اکسیدیشن در امان نگهداری می‌کند.

۹– ۵ – ۳ : کرومیم

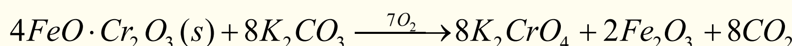
نخستین عنصر گروپ ششم فرعی کرومیم بوده، این عنصر رنگ زرد درخشان رادارا است که مقابل فرسایش مقاومت دارد. سنگ معدنی آن اکسایدهای مضاعف آهن وکرومیم بوده که ارجاع آن درقوس برقی به کمک کاربن قرار زیر صورت می‌گیرد:



$$FeO.Cr_2O_3(s)+4C(s)\longrightarrow 2Cr(s)+Fe(s)+4CO(g)$$

به دست آوردن کرومیم طوری است که سنگ معدنی را درمحیط القلی خشک ودرموجودیت هوا

قرارمی‌دهند:



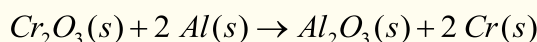
$$4FeO\cdot Cr_2O_3(s)+8K_2CO_3\xrightarrow{7O_2}8K_2CrO_4+2Fe_2O_3+8CO_2$$

پوتاشیم کرومیت حاصل شده به خوبی درآب حل گردیده، درحالیکه Fe_2O_3 درآب غیرمنحل بوده، بدین اساس اکساید آهن از K_2CrO_4 جدا می گردد، دراین صورت Cr_2O_3 را ازارجاع آن توسط کاربن طبق معادله زیر به دست می آورند:



$$2K_2CrO_4(s)+\ 2C(s)\longrightarrow K_2CO_3(s)+K_2O+CO(g)+Cr_2O_3(s)$$

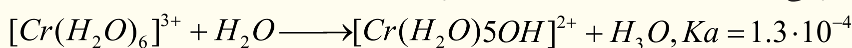
بالاخره Cr_2O_3 را توسط الومینیم ارجاع نموده Cr حاصل می گردد:



$$Cr_2O_3(s)+2\ Al(s)\rightarrow Al_2O_3(s)+2\ Cr(s)$$

فلزکرومیم درحالت پودرازلحاظ ترمود ینامیکی خاصیت ارجاعی را دارا بوده و به صورت کامل با سرعت زیاد با آکسیجن تعامل نموده؛ امادرحالت فلزی سطح خارجی آن را اکساید پوشانیده وقسمت‌های داخلی آن را ازاکساید شدن نگهداری می‌نمایند، دراین حالت درمقابل فرسایش مقاوم می‌باشد.

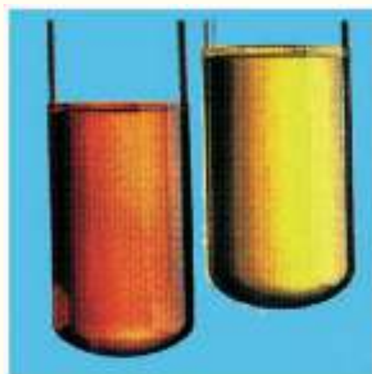
آیون‌های Cr^{3+} کرومیم درحالت محلول آبی مرکب کامپلکس هایدرایتی را به شکل زیر تشکیل داده که قوه تیزابی آن نسبت به استیک اسید بیشتر است:



$$[Cr(H_2O)_6]^{3+}+H_2O\longrightarrow[Cr(H_2O)5OH]^{2+}+H_3O, Ka=1.3\cdot10^{-4}$$

اگر آیون‌های Cr^{3+} را با تمامی آیون‌های فلزات d به شکل M^{3+} مقایسه نماییم.

$Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$

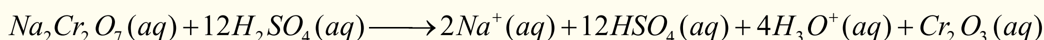


شکل(9 - 20) تشکیل سودیم دای کرومیت (راست) و تشکیل پوتاشیم دای کرومیت (چپ)

دوکتیون اول سمت چپ آیون Cr^{3+} خاصیت ارجاع کننده را دارا بوده؛ اما سه کتیون طرف راست آن خاصیت اکسیدی کننده قوی را دارامی‌باشد؛ لاکن بعضی اوقات کروم خاصیت اکسیدی کنندهٔ قوی وبعضاً حالت ارجاع کننده را دارا می‌باشد.

اگرمحلول CrO_4^{2-} را با اسید تعامل دهیم، رنگ زرد آن به رنگ تیره سرخ مبدل گردیده ومنجر به تشکیل دای کرومات $(Cr_2O_7^{2-})$ می گردد:

در صورتی‌که نمک‌های کرومات $(Na_2Cr_2O_7)$ باتیزاب H_2SO_4 غلیظ تعامل داده شود، طبق معادله زیر Cr_2O_3 تشکیل می گردد:



$$Na_2Cr_2O_7(aq)+12H_2SO_4(aq)\longrightarrow2Na^+(aq)+12HSO_4(aq)+4H_3O^+(aq)+Cr_2O_3(aq)$$

از محلول حاصل شدهٔ بالا در شستشوی ظروف لابراتواری استفاده به عمل می‌آورند؛ زیرا قدرت اکسید کننده گی آن زیاد بوده، چربی‌ها را درخود حل می‌نماید.

نمک $PbCrO_4$ را به روش‌های مختلف به دست آمده و ازآن در رنگ‌های روغنی استفاده به عمل می‌آورند، از این رنگ‌ها درجاده‌های موترها در چهاراهی‌ها غرض روشنی آن در شب استفاده به عمل می آید، در این صورت جادهٔ موتر رو مشخص می گردد.



خلاصهٔ فصل نهم

• فلزات جلای فلزی داشته، بیشتر آن‌ها جامد و کرستلی اند، قابلیت تورق وسیم ساختن را دارا است.

• بیشتر فلزات به شکل ترکیبی در طبیعت یافت می‌شوند، روش خالص ساختن و به دست آوردن آن را متالورژی گویند. متالورژی سه مرحله را دربر می‌گیرد: (1) تهیه کردن یا استخراج سنگ معدنی فلز، (2) استحصال فلز، (3) تصفیهٔ فلز.

• منرال‌های مهم فلزات، کاربونیت ها، هلاید ها، اکساید ها، فاسفیت ها، سلفایدها و سلفیت‌ها می‌باشند.

•روش‌های عمومی برای تصفیهٔ فلزات، تقطیر، تجزیهٔ برقی و روش ساحهٔ تصفیه می‌باشد.

• عناصر گروپ I اصلی را به نام القلی‌هانیز یاد می‌نمایند؛ زیرا از هایدریشن اکسایدهای آن‌ها قلوی (Bases) بسیار قوی تشکیل می گردد.

• سودیم کلوراید به نام نمک معمولی (نمک طعام) نیز یاد گردیده، کرستل‌های آن در $801°C$ ذوب و در $1465^{o}C$به غلیان می‌آید.

• مرکبات مهم سودیم، کاستک سودا($NaOH$)، سودای خاکستر یا SodaAsh (Na_2CO_3) واشنگ سودا ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) و شورهٔ چیلی ($NaNO_3$) اند.

• مرکبات مهم کلسیم، چونه (CaO)، سنگ چونه ($CaCO_3$)، کلسیم هایدروکساید ($Ca(OH)_2$)، گچ ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) و پلستر پاریس ($2CaSO_4 \cdot H_2O$) اند.

• فلزات انتقالی عناصری اند که سویه‌های فرعی d و f آن‌ها در حالت تکمیل شدن باشد. بخش دوم آن را انتقالی داخلی نیز گویند.

•آهن در تخنیک حیثیت ستون فقرات دارد و مس بعد از آهن مقام خاص دارد.

• مس فعالیت کیمیاوی کمتر را دارا بوده وبالای بعضی ازصخره‌ها به شکل آزاد موجود می‌باشند؛ اما بخش زیاد مس کره زمین به شکل سلفایدها موجود است.

• نخستین عنصر گروپ ششم فرعی کرومیم بوده، این عنصر رنگ زرد درخشان رادارا بوده ومقابل فرسایش مقاومت دارد.

سؤال‌های فصل نهم

سؤالات چهار جوابه

1 – متالورژی فلزات ---- مرحله دارد.

الف) 1 ب) 3 ج) 4 د) 5

2 – کورندم از جملهٔ اکسایدهای ---- است.

الف – المونیم ب – کلسیم ج – آهن د – سودیم

3 – عناصر گروپ I اصلی را به نام ---- نیز یاد می‌نمایند؛

الف – القلی زمینی ب – القلی ج – معادن ساز د – انتقالی

4 - از تعامل سودیم با هایدروجن ------حاصل می گردد.

الف _ کاستک سودا ب _ سودیم هایدرایت ج - سودیم هایدراید د - هیچکدام

5 - در تجزیهٔ برقی $NaCl$ مذابه، Na در..... و Cl_2 در..... جمع می گردد.

الف- کتود، انود ب - انود و کتود ج - انود د - کتود

6 - فورمول سودا................. می‌باشد.

الف - $NaOH$ ب - $CaCO_3$ ج - $NaNO_3$ د- $2CaSO_4 \cdot H_2O$

7 - به نام شورهٔ چیلی یاد می‌شود.

الف- $NaOH$ ب- NH_3 ج- $CaCO_3$ د- $NaNO_3$

8 - $2CaSO_4 \cdot H_2O$ فورمول کدام ماده است؟

الف- گچ ب- پلستر ج- پلستر پاریس د- سنگ چونه

9 - المونیم را از کدام منرال به دست می‌آورند؟

الف- کورندم ب- بوکسایت ج- $AlCl_3$ د- المونیم هایدروکساید

10 - سنگ معدنی مشهور آهن عبارت از ------ است.

الف- هماتیت (Fe_2O_3)، ب - مگنیت (Fe_3O_4) ج- پیریت آهن سلفاید FeS_2

د- تمام جوابات درست است

سؤالات تشریحی

1 - معادلات زیر را تکمیل نمایید.

$$Al_2O_3(s) + 2NaOH(aq) \longrightarrow \qquad , \qquad Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow$$

2 - تعاملات کورهٔ بلند را به صورت فشرده شرح کنید.

3 - در مورد خواص کیمیاوی سودیم معلومات به صورت فشرده ارائه کنید.

4 - چونه چه نوع مرکب است؟ واز آن در کدام عرصه‌های صنعتی استفاده می‌شود؟

5 - سه طریقهٔ استحصال کلسیم را توسط معادله توضیح کنید.

6 - فولاد را چه طور به دست می‌آورند؟ در مورد معلومات ارائه بدارید

7 - طریقهٔ استحصال مس و کاربرد آنرا توضیح نمایید.

8 - کرومیم چه نوع عنصر است؟ کاربرد مرکبات آن را به صورت فشرده توضیح بدهید.

9 - عناصر گروپ اول را چرا به نام القلی و عناصر گروپ دوم اصلی را چرا به نام القلی زمینی یاد می کنند؟ در باره معلومات ارائه بدارید.

10- در مورد خواص و استحصال سودیم وکلسیم معلومات ارائه بدارید.

غیر فلزات



عناصر غیر فلزات در طبیعت نقش اساسی را دارا بوده که درعرصه‌های مختلف صنعت امروزی به کار میرود. این عناصر سبب تشکیل مرکبات مختلف شده و مرکبات آن‌ها در حیات موجودات حیه نقش ارزنده را دارا اند؛ به طور مثال: کاربن عنصری است که در ترکیب تمامی مرکبات عضوی شامل می‌باشد. در کیمیای صنف هشتم راجع به غیر فلزات معلومات فشرده حاصل نمودید. دراین فصل راجع به غیر فلزات معلومات مفصل ارائه می‌شود. با مطالعۀ این فصل می‌آموزید که غیر فلزات کدام نوع عناصر اند؟ در جدول پریودیک عناصر در کدام قسمت موقعیت دارند؟ دارای کدام خواص خاص اند؟ درکدام موارد صنعتی و حیاتی به کار میروند؟ چطور میتوان عناصر غیر فلزی را به دست آورد؟ مرکبات مهم این عناصر کدام‌ها اند و چطور به دست می‌آید؟ نقش مرکبات عناصر مذکور در صنعت و حیات به کدام شیوه است؟

۱۰ –۱: خصوصیات خاص عناصر غیر فلزی

غیر فلزات عناصری اند که اوربیتال‌های سویهٔ آخری انرژیکی p آن‌ها توسط الکترون‌ها درحالت پرشدن بوده و با گرفتن الکترون‌ها سویهٔ انرژیکی آخری خویش را به هشت الکترون پوره می‌نمایند.

غیر فلزات به طرف راست جدول دوره یی موقعیت دارند.

غیر فلزات 20 فیصد عناصر جدول دوره یی را تشکیل نموده است. در گروپ سوم بورون در گروپ چهارم کاربن، سلیکان و جرمانیم، در گروپ پنجم به استثنای Bi دیگر همه غیر فلزات بوده و عناصرگروپ‌های ششم، هفتم و هشتم جدول پریودیک همه غیر فلزات می‌باشند. عناصری که دارای خواص مضاعف اند، به نام شبه فلزات یاد شده اند.

هرغیرفلز در پریود مربوطهٔ خود از عناصر طرف چپ خویش منفیت برقی بیشتر را داشته ودر تعاملات کیمیاوی الکترون‌های آن‌ها را به طرف خود کش می‌نمایند.

از جملهٔ غیر فلزات هایدروجن در گروپ فلزات القلی قرار گرفته؛ مگرغیرفلز فعال می‌باشد، علما نظر دارند که هایدروجن را در گروپ هفتم اصلی قراردهند. اکسایدهای غیر فلزات خاصیت تیزابی دارند و با فلزات مرکباتی را تشکیل می‌دهند که به نام نمک یاد شده و رابطهٔ آیونی را بر قرار می‌نمایند. غیر فلزات حالت گاز و یا جامدات شکننده را دارابوده که هدایت برقی و حرارتی آن‌ها کم است. در زیر عناصر غیرفلزی و گروپ‌های عناصر غیر فلزی را مطالعه می‌نمایم.

۱۰ –۲: عناصر گروپ VII اصلی

این گروپ عناصر به نام گروپ هلوجن‌ها (Halogens) نیز یاد می‌شوند. هلوجن به معنای سازندهٔ نمک بوده که نمک طعام (Table Salt) یکی از مثال‌های آن می‌باشد. جدول زیر عناصر گروپ VII اصلی را با بعضی ازخواص فزیکی شان ارائه می‌دارد:

جدول (10 - 1) بعضی از خواص فزیکی عناصر گروپ VII اصلی

عناصر / مشخصات	$_9F$ فلورین	$_{17}Cl$ کلورین	$_{35}Br$ برومین	$53\ I$ آیودین	$85\ At$ استاتین
ساختمان الکترون	$1S^2 2S^2 2P^5$	$Ne\ 3S^2 3P^5$	$Ar\ 3d^{10} 4S^2 4P^5$	$Kr\ 4d^{10} 5S^2 5P^5$	$xe 4f^{14} 5d^{10} 6S^2 6P^5$
درجه غلیان	–188.1	-34.7	58	989.08	-
درجه ذوبان	-219.6	-101.0	217	449.5	254
کتله اتومی	18.99	35.53	79.9	126.9	210
کثافت	1.11	1.56	4.79	6.24	9،2
شعاع اتومی A	-	-	1.4	1.6	1.76
نمبراکسیدیشن	-1	-1,1,3,5,7	+1,4,5-1,	-1,1,3,5,7	-

فلورین، کلورین، برومین وآیودین ازجملهٔ عناصر غیر فلزی بوده ونسبت فعالیت بیشتر شان به شکل ترکیبی یافت می‌شوند. عناصراین گروپ کما بیش خواص مشابه بایک دیگر دارند؛ اما اختلاف جزئی درفعالیت کیمیاوی ویا پوتانشیال Oxidation و Reduction آن‌ها دیده می‌شود.

فلورین الکترونیگاتیف‌ترین عنصر (قوی ترین الکترون گیرنده) طبیعت بوده که صرف نمبر اکسیدیشن (-1) را درمرکبات دارا می‌باشد، که کلورین، برومین وآیودین نیز الکترونیگاتیف بوده؛ اما با آن هم نمبر اکسیدیشن منفی و مثبت را در مرکبات کیمیاوی به خود اختیار کرده می‌توانند. تمام عناصر این گروپ اکسیدی کننده بوده؛ اما با افزایش نمبر اتومی شان خاصیت اکسیدیشن شان کم می‌گردد. هلوجن‌ها درحالت عنصری به شکل مالیکولی یافت شده که فلورین به حالت گاز وکلورین نیز گازبوده، برومین به حالت مایع وبالاخره آیودین به حالت جامد یافت می‌شود.

گسترش فلورین وکلورین درطبیعت نسبت به هلوجن‌های دیگر بیشتراست، فلورین بیشتر به شکل $(Spath\ fluor)CaF_2$ $(Cryolithe)AlF_3$ موجود می‌باشد.

چون فلورین اکسیدی کنندهٔقوی است، صرف به طریقهٔ الکترولیز KHF_2 یا به شکل محلول از HF مایع حاصل می‌گردد.

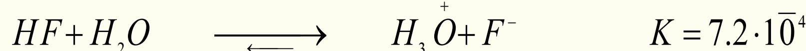
مرکبات هایدروجن هلایدها واکسایدهای هلوجن‌ها را زیر مطالعه قرارمی‌دهیم.

هایدروجن هلایدها: درجدول زیر خواص فزیکی هایدروجن هلایدها با مشخصات ترمودینامیکی شان ارایه گردیده است.

جدول (10 - 2)خواص فزیکی هایدروجن هلایدها:

هلاید / مشخصات فزیکی	HF	HCl	HBr	HI
نقطهٔ ذوبان	-83.1^0C	-83.1^0C -114.8	-86.9^0C	-50.7
نقطهٔ غلیان	19.5^0C	-83.1^0C -84.9	-66.8^0C	35.4
تبخیر به kj/mol	30.3^0C	16.1	17.6	19.8

دربین هایدروجن هلاید ها، HF اسید ضعیف بوده وثابت تفکیک آن قرار زیر است:



$$HF + H_2O \rightleftarrows H_3\overset{+}{O} + F^- \qquad K = 7.2 \cdot 10^{-4}$$

علت ضعیف بودن خاصیت تیزابی HF عبارت از موجودیت رابطه هایدروجنی بین مالیکول‌های آن

است که مالیکول‌ها را با هم متوصل ساخته وپولیمیر $(HF)_n$ رابه وجود آورده است. ثابت تعادل تعامل اتصال آیون‌های F^- به HF را می‌توان به شکل زیر مشاهده کرد:

$$F^- + HF \rightleftharpoons HF_2^- \qquad K = 5.1$$

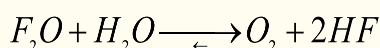
قدرت اسیدی دیگرهایدروجن هلایدها باافزایش نمبراتومی اتوم هلوجن آن‌ها زیاد ترمی‌گردد.

اکسایدهای هلاید ها: اکسایدهای مهم وشناخته شدهٔ عناصرگروپ VII اصلی درجدول زیر نوشته شده است:

جدول (10 - 3) اکسایدهای مهم عناصر گروپ VII اصلی

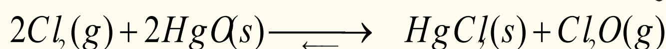
اکسایدهایی فلورین	اکسایدها کلورین	اکسایدهای برومین	اکسایدها آیودین
F_2O	Cl_2O	Br_2O	-
F_2O_2	ClO_2	BrO_2	-
-	Cl_2O_5	BrO_3	I_2O_5
-	Cl_2O_7		- -

بیشتراکسایدهای بالا هلوجن‌ها فعال ونا پایداربوده وبه فازهای مختلف موجود می‌باشند. به حرارت عادی به حالت گاز ویا مایع موجود بوده، صرف I_2O_5 به حالت جامد یافت می‌شود. با ثبات ترین این اکساید ها F_2O بوده؛ اما با آن هم به ساده گی اکسیدی ویا ارجاع می‌گردد؛ به طور مثال:



$$F_2O + H_2O \rightleftharpoons O_2 + 2HF$$

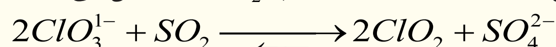
اکسایدهای نا پایدار عناصر این گروپ Cl_2O بوده که در نتیجهٔ تأثیر کلورین با اکساید فلزات (HgO) طبق معادله زیر حاصل می‌گردد:



$$2Cl_2(g) + 2HgO(s) \rightleftharpoons HgCl_2(s) + Cl_2O(g)$$

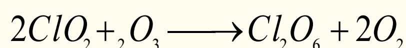
مرکب Cl_2O دراثرحرارت تجزیه شده و گازهای Cl_2 و O_2 را تشکیل می‌دهد.

اگر آیون‌های کلوریت (ClO_3^{1-}) با SO_2 تعامل داده شود، در نتیجه مرکب ClO_2 حاصل می‌شود:



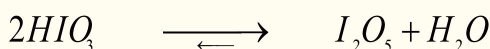
$$2ClO_3^{1-} + SO_2 \rightleftharpoons 2ClO_2 + SO_4^{2-}$$

مرکب ClO_2 مادهٔ انفجار کننده بوده و اوزون بالای آن عمل نموده، درنتیجه مرکب Cl_2O_6 تولید می‌گردد:



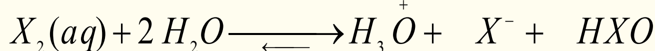
$$2ClO_2 + {}_2O_3 \longrightarrow Cl_2O_6 + 2O_2$$

خواص فزیکی وکیمیاوی اکسایدهای برومین به درستی تشخیص نگردیده و روش به دست آوردن آن‌ها ساده است، اکساید آیودین I_2O_5 را ازحرارت دادن HIO_3 قرارزیر به دست می‌آورند:



$$2HIO_3 \rightleftharpoons I_2O_5 + H_2O$$

تیزاب‌های آکسیجن دار هلوجن‌ها نیز موجود بوده که مهم‌ترین آن‌ها هایدرو هلوجنیت‌ها و هایدرو هلوجنایت بوده، این مرکبات ازعمل آب بالای X_2 حاصل می گردند:



$$X_2(aq) + 2H_2O \rightleftharpoons H_3\overset{+}{O} + X^- + HXO$$

ثابت تعادل تعامل بالا برای هلوجن‌های مختلف قرار زیر است:

$K_{(HOI)} = 2 \cdot 10^{-13}$, $K_{(HOBr)} = 7{,}2 \cdot 10^{-9}$, $K_{(HOCl)} = 4{,}2 \cdot 10^{-4}$

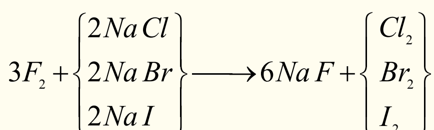
جدول زیر تیزاب‌های مختلف آکسیجن دار هلوجن‌ها را ارائه می‌دارد:

جدول (10 - 4) تیزاب‌های مختلف آکسیجن دار هلوجن‌ها

آیودین	برومین	کلورین	فلورین
HIO	$HBrO$	$HClO$	
-	$HBrO_2$	$HClO_2$	ندارد
HIO_3	$HBrO_3$	$HClO_3$	
HIO_4	-	$HClO_4$	

هایپوهلوجنایت‌ها نوعی ازاسیدهای ضعیف بوده که ثابت تفکیک آن‌ها عبارت است از: $K_{HIO} = 10^{-11}$ ،$K_{HBrO} = 2 \cdot 10^{-9}$ ،$K_{HClO} = 2 \cdot 10^{-8}$ است.

فعالیت کیمیاوی هلوجن‌ها از بالا به طرف پایین (از فلورین به طرف ایودین) در جدول دوره یی کم می گردد، یا به عبارهٔ دیگر فلورین می‌تواند تا هلوجن‌های دیگر را از نمک‌ها بی جا نمایند. به همین ترتیب هر عنصر هلوجن عناصر پایینی خویش را بی‌جا ساخته و برعکس عنصر پایینی هلوجن نمی‌توانند تا عنصر بالایی گروپ مربوط را تعویض نمایند:



$$3F_2 + \begin{Bmatrix} 2NaCl \\ 2NaBr \\ 2NaI \end{Bmatrix} \longrightarrow 6NaF + \begin{Bmatrix} Cl_2 \\ Br_2 \\ I_2 \end{Bmatrix}$$

$Cl_2 + 2NaF \longrightarrow$ تعامل نمی کند

۱۰– ۲ -۱: کلورین

کلورین در حرارت اتاق به حالت گاز بوده و دارای رنگ سبز مایل به زرد می‌باشد، بنابر داشتن فعالیت کیمیاوی زیاد تر به شکل خالص یافت نمی‌شود، مرکبات آن در زمین زیاد است. نمک‌های مهم آن $NaCl$ (نمک طعام)، KCl ، $CaCl_2$ و $MgCl_2$ بوده که در قشر زمین و آب‌های طبیعی یافت می‌شوند.

کلورین در سال 1774 توسط شیلی کیمیادان سویدنی کشف شده است.

نمبر اکسیدیشن آن در مرکبات از 1 - الی 7 + تغییر می‌نماید.

جدول (10 - 5) نمبرهای اکسیدیشن ومرکبات عنصر کلورین

شماره	نمبرهای اکسیدیشن	مرکبات	ملاحظات
1	+7	$HClO_4$	
2	+6	$6Cl_2O_6$	
3	+5	$HClO_3$	
4	+4	ClO_2	
5	+3	$HClO_2, KClO_2, Cl_2O_3 ....$	
6	+2	-----------------	
7	+1	$HClO, Cl_2O, NaClO, ...$	
8	0	Cl_2	
9	-1	$HCl, NaCl, CaCl_2, MgCl_2$	

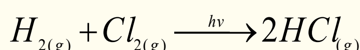
ایزوتوپ‌های طبیعی آن عبارت از $^{35}Cl(75.53\%)$ و $^{37}Cl(24.47\%)$ بوده و ایزوتوپ‌های مصنوعی و رادیو اکتیف آن $^{39}Cl, ^{38}Cl, ^{36}Cl, ^{34}Cl$ و ^{33}Cl نیز استحصال گردیده اند.

مالیکول کلورین دو اتومی بوده، جهت جدا کردن اتوم‌های آن $243Kj/mol$ انرژی و بلند تر از $1000^{\circ}C$ حرارت ضرورت است.

کلورین عامل قوی اکسیدیشن بوده، با فلزات و غیر فلزات (به استثنای O_2، N_2 و گازات نجیب) فعالانه تعامل می‌نماید، مرکبات مغلق را به آسانی اکسیدایز می‌نماید. خاصیت ارجاعی را در مقابل فلورین و مرکبات اکسیجن دار نیز از خود نشان می‌دهد.

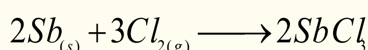
خواص کیمیاوی کلورین

کلورین در موجودیت نور با هایدروجن تعامل نموده، گاز هایدروجن کلوراید (HCl) را تشکیل می‌دهد:



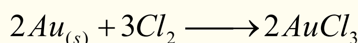
$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{hv} 2HCl_{(g)}$$

اگر پودر انتیمونی (Sb) بالای گاز کلورین انداخته شود، به زودی آتش افروخته شده، کلورایدهای سه ولانسه و چهار ولانسهٔ انتیمونی $(SbCl_4, SbCl_3)$ حاصل می گردد:



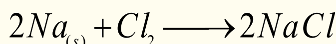
$$2Sb_{(s)} + 3Cl_{2(g)} \longrightarrow 2SbCl_3$$

کلورین با فلزات نجیبه نیز تعامل نموده، آنها را اکسیدایز می‌نمایند؛ به طور مثال: با طلا تعامل نموده و کلوراید سه ولانسهٔ طلا را می‌سازد:

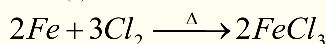


$$2Au_{(s)} + 3Cl_2 \longrightarrow 2AuCl_3$$

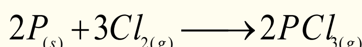
کلورین با فلزات و غیر فلزات دیگر طبق معادلات زیر تعامل می‌نماید:



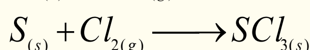
$$2Na_{(s)} + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl$$



$$2Fe + 3Cl_2 \xrightarrow{\Delta} 2FeCl_3$$



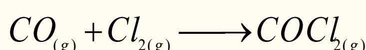
$$2P_{(s)} + 3Cl_{2(g)} \longrightarrow 2PCl_{3(g)}$$



$$S_{(s)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow SCl_{3(s)}$$

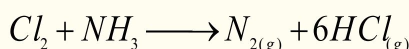
تعامل کلورین با مرکبات مختلف

کلورین با کاربن مونو اکساید (CO) تعامل نموده، در نتیجه گاز زهری فوسجین را می‌سازد:



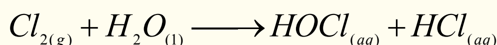
$$CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow COCl_{2(g)}$$

کلورین با امونیا به سرعت تعامل کرده، گاز نایتروجن تولید می گردد:



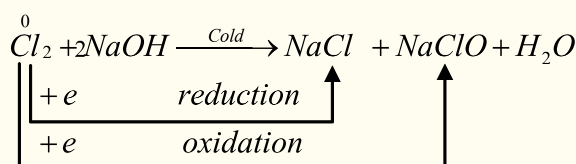
$$Cl_2 + NH_3 \longrightarrow N_{2(g)} + 6HCl_{(g)}$$

کلورین با آب تعامل نموده، هایپو کلورس اسید و هایدروکلوریک اسید را می‌سازد:



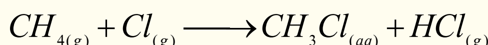
$$Cl_{2(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow HOCl_{(aq)} + HCl_{(aq)}$$

نمبر اکسیدیشن کلورین در هایپوکلورس اسید $+1$ می‌باشد.کلورین با هایدروکسایدها تعامل نموده در نتیجه هم ارجاع و هم اکسیدیشن می گردد؛ به طور مثال: با سودیم هایدروکساید تعامل کرده، نمک طعام، سودیم هایپوکلورایت و آب را می‌سازد:



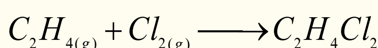
$$\overset{0}{Cl_2} + 2NaOH \xrightarrow{Cold} NaCl + NaClO + H_2O$$

کلورین با مرکبات عضوی مشبوع تعاملات تعویضی و با مرکبات عضوی غیر مشبوع تعاملات جمعی را انجام می‌دهد:



$$CH_{4(g)} + Cl_{(g)} \longrightarrow CH_3Cl_{(aq)} + HCl_{(g)}$$

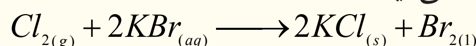
Methane *Methylchloride*



$$C_2H_{4(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow C_2H_4Cl_2$$

Ethylene 1,2 – *dichloroethane*

کلورین با پوتاشیم بروماید تعامل نموده برومین به دست می‌آید:



$$Cl_{2(g)} + 2KBr_{(aq)} \longrightarrow 2KCl_{(s)} + Br_{2(l)}$$

استحصال کلورین

از اکسیدایز تیزاب نمک توسط اکسیدانت‌های قوی؛ ازقبیل: MnO_2، $KMnO_4$، $K_2Cr_2O_7$، CaO و Pb_3O_4 کلورین را به دست می‌آورند، معمول ترین اکسیدانت‌ها در این تعامل MnO_2 و $KMnO_4$ شناخته شده اند:

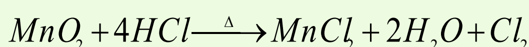


فعالیت

استحصال کلورین از تیزاب نمک

سامان و مواد مورد ضرورت: پایه باگیرا، فلاسک، سرپوش رابری سوراخدار، قیف و تیوب رابری، جالی فلزی، منبع حرارت، بوتل برای ذخیره کردن کلورین، گوگرد، HCl و MnO_2.

طرز العمل: دو قاشق MnO_2 را در فلاسک مطابق شکل (10 -1) انداخته و توسط قیف HCl را بالای آن علاوه کنید، منبع حرارت را روشن نمایید. کلورین تولید شده جای هوا را در بوتل می گیرد زیرا کلورین نسبت به هوا تقریباً 2.44 مرتبه سنگین تر است:

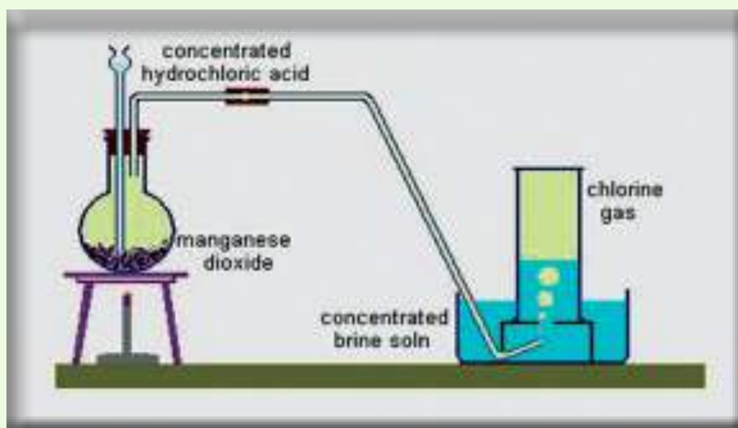


$$MnO_2 + 4HCl \xrightarrow{\Delta} MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

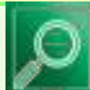
گاز کلورین را با رنگ و هم چنان با برگ سبز امتحان نمایید.

رنگ کلورین چه نوع رنگ است؟

در برگ سبز چه تغییراتی رخ می‌دهد؟



شکل (10 - 1) استحصال کلورین از هایدرو کلوریک اسید

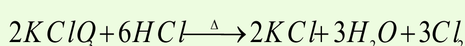


فعالیت

استحصال کلورین از تیزاب نمک و پتاشیم کلورایت

سامان و مواد مورد ضرورت: پایه باگیرا، فلاسک، سرپوش رابری سوراخدار، قیف و تیوب رابری، جالی فلزی، منبع حرارت، بوتل برای ذخیره کردن کلورین، گوگرد، HCl و $KClO_3$.

طرزالعمل: مطابق شکل (10 - 2) در فلاسک دو قاشق $KClO_3$ را انداخته، بالای آن توسط قیف HCl علاوه نمایید. منبع حرارت را روشن نمایید. استحصال کلورین طبق تعامل زیر صورت می گیرد.



$$2KClO_3 + 6HCl \xrightarrow{\Delta} 2KCl + 3H_2O + 3Cl_2$$

موجودیت کلورین را مطابق به تجربهٔ گذشته امتحان نمایید.

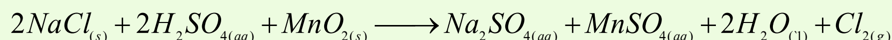


فعالیت

استحصال کلورین از NaCl

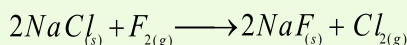
سامان و مواد مورد ضرورت: پایه باگیرا، فلاسک، سرپوش رابری سوراخدار، قیف و تیوب رابری، جالی فلزی، منبع حرارت، بوتل برای ذخیره کردن کلورین، گوگرد، نمک طعام، تیزاب گوگرد ومنگان دای اکساید.

طرزالعمل: مطابق شکل (10 - 2) می‌توانیم نمک طعام را با MnO_2 مخلوط نموده وتیزاب گوگرد را به آن علاوه نمایید، منبع حرارت را روشن کنید ومحصولات تعامل و گاز Cl_2 را امتحان نمایید:

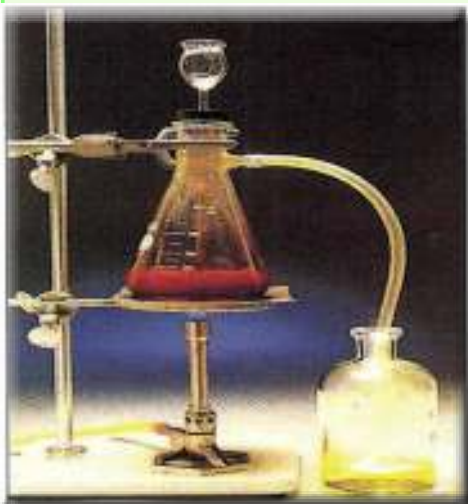


$$2NaCl_{(s)} + 2H_2SO_{4(aq)} + MnO_{2(s)} \longrightarrow Na_2SO_{4(aq)} + MnSO_{4(aq)} + 2H_2O_{(l)} + Cl_{2(g)}$$

از تعامل NaCl بافلورین نیز کلورین حاصل می گردد؛ طوری که در نتیجه تعامل، فلورین کلورین را تعویض و گاز کلورین آزاد می گردد:



$$2NaCl_{(s)} + F_{2(g)} \longrightarrow 2NaF_{(s)} + Cl_{2(g)}$$



شکل (10 - 2) استحصال کلورین از نمک طعام

استحصال کلورین از تجزیهٔ برقی نمک طعام

کیمیادان بریتانوی اچ. دیوی (H.Davy) در سال 1800 در بطری ساخت خودش سودیم کلوراید مایع را توسط جریان برق تجزیه نموده و کلورین را به دست آورد در عصر حاضر به این روش فلزات را تهیه می‌نمایند که در استحصال سودیم فصل نهم مطالعه شد.

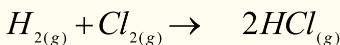
مرکبات مهم کلورین

هایدروجن کلوراید (HCl) و هایدروکلوریک اسید

اگر گاز هایدروجن کلوراید درمحلول آبی حل شده باشد، آن را به نام هایدروکلوریک اسید یاد می‌نمایند؛ ولی در شرایط عادی گاز مذکور بی رنگ با نقطهٔ غلیان $-84.9^\circ C$ و نقطهٔ انجماد $-114.2^\circ C$ است. هایدروجن کلوراید به مقدار خیلی کم در گازات که از مناطق آتش فشان آزاد می گردد، پیدا می‌شود.

استحصال هایدروجن کلوراید

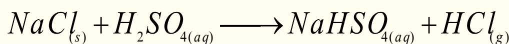
از عمل مستقیم تعامل هایدروجن و کلورین گاز حاصل شده، هایدروجن کلوراید می‌باشد:



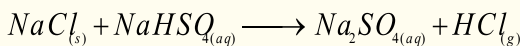
$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2HCl_{(g)}$$

توجه: تعامل مذکور باید با احتیاط لازم صورت گیرد و در معرض روشنی یا حرارت صورت نگیرد.

از تعامل کلوراید ها؛ به طور مثال: از سودیم کلوراید و تیزاب غلیظ گوگردنیز هایدروجن کلوراید حاصل می گردد:

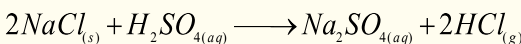


$$NaCl_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow NaHSO_{4(aq)} + HCl_{(g)}$$



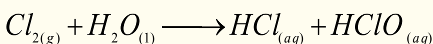
$$NaCl_{(s)} + NaHSO_{4(aq)} \longrightarrow Na_2SO_{4(aq)} + HCl_{(g)}$$

تعامل را می‌توان در یک مرحله نیز نوشت:



$$2NaCl_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow Na_2SO_{4(aq)} + 2HCl_{(g)}$$

هرگاه گاز کلورین از بخارات آب عبور داده شود (با آب مخلوط گردد)، در نتیجه تیزاب نمک و تیزاب هایپوکلورس اسید حاصل می گردند:

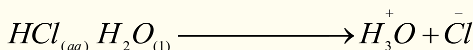


$$Cl_{2(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow HCl_{(aq)} + HClO_{(aq)}$$

در یک حجم آب 450 حجم گاز HCl حل شده می تواند که محلول مذکور به نام تیزاب نمک یاد می‌شود.

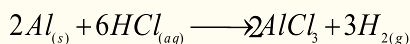
خواص هایدروجن کلوراید و هایدروکلوریک اسید

گاز بی رنگ، مخرش و آب جذبان است که در هوای مرطوب غبار یا ابر سفید رنگ را می‌سازد. از حل شدن آن در آب تیزاب نمک حاصل می‌شود که در این حالت به آیون‌ها تجزیه می‌شود:



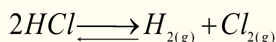
$$HCl_{(aq)} \; H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3\overset{+}{O} + \overset{-}{Cl}$$

انحلالیت هایدروجن کلوراید در آب زیاد بوده وتیزاب قوی را تشکیل می‌دهد، این تیزاب به پیمانهٔ زیاد در صنعت، طبابت، لابراتوار و غیره استعمال می گردد. عصارهٔ معده $0.4-0.5\%$ HCl را دارا است، تیزاب نمک می‌تواند بعضی از فلزات؛ به طور مثال: مس و المونیم را در خود حل کند:



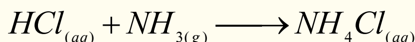
$$2Al_{(s)} + 6HCl_{(aq)} \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_{2(g)}$$

تیزاب نمک در حرارت بلند تر از $1500\ ^{\circ}C$ تجزیه می گردد:



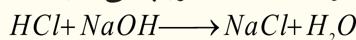
$$2HCl \rightleftarrows H_{2(g)} + Cl_{2(g)}$$

تیزاب نمک با گاز امونیا تعامل نموده نوشادر (امونیم کلوراید) تشکیل می گردد:

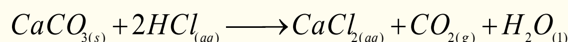


$$HCl_{(aq)} + NH_{3(g)} \longrightarrow NH_4Cl_{(aq)}$$

تیزاب نمک، القلی‌ها را خنثی نموده و بالای کاربونیت‌ها و سلفایدها اثر نموده، آن‌ها را تخریب می‌نماید:



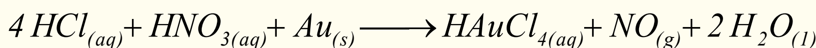
$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$



$$CaCO_{3(s)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow CaCl_{2(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(1)}$$

موارد استعمال تیزاب نمک

برای به دست آوردن کلورایدها از تیزاب نمک استفاده می کنند. برای تولید PVC (پولی وینایل کلوراید)به کار میرود. برای تجارت به طور معمول با غلظت 38% تهیه می گردد.
سه حجم آن با یک حجم تیزاب شوره به نام تیزاب سلطانی یاد می‌شود که فلزات نجیبه را می توانند در خود حل نمایند:



$$4\,HCl_{(aq)} + HNO_{3(aq)} + Au_{(s)} \longrightarrow HAuCl_{4(aq)} + NO_{(g)} + 2\,H_2O_{(1)}$$

۱۰ – ۳ : عناصر گروپ VIA جدول دوره یی

این گروپ عناصر را به نام عناصر تشکیل کنندهٔ سنگ‌های معدنی (Chalcogens) یا د می‌نمایند.
عناصر این گروپ اکسیجن (O)، سلفر (S) و سلینیم (Se) غیر فلزات، تیلوریم (Te) و پلونیم (Po) شبیه فلزات اند.
سلینیم Se اکسایدهای تیزابی، تیلوریم اکساید امفوتیرو پلونیم اکساید بسیار ضعیف قلوی دارد.
هزارها مرکب سلینیم خواص زهری دارند کرویات سرخ خون حاوی مرکب حیاتی است که هر مالیکول آن چهار اتوم Se دارا می‌باشد.
در سال 1898 مادیم کیوری و پیری کیوری در وقت مطالعهٔ ذرات رادیواکتیف عنصر Po را کشف و27 ایزوتوپ بسیار فعال رادیو اکتیف را نیز معلوم نمود و پیشنهاد کرد که ایزوتوپ 210 پلونیم در آلود ه گی طبیعی برگ‌های تنباکو نقش داشته که باعث شیوع سرطان در اشخاصی که سگرت و تنباکو استعمال می‌نمایند، می گردد.
طوری که درگروپ‌های مطالعه شدهٔ قبلی مشاهده گردید، عناصر سبک هرگروپ با عناصرسنگین

همان گروپ خواص یکسان ومشابه را دارا نمی‌باشند، این اختلافات خواص بین عناصر گروپ VI اصلی زیاد تر به مشاهده می‌شود:

جدول (10 - 6) خواص خاص عناصر گروپ VI اصلی

عناصر / مشخصات	اکسیجن	سلفر	سلینیم	تلوریم	پولونیم
ساختمان الکترون	$He2S^{2}2P^{4}$	$Ne\,3S^{2}3P^{4}$	$Ar\,3d^{10}4S^{2}4P^{4}$	$K\ 4d^{0}5S^{2}5P^{4}$	$xe4f^{14}5d^{10}6S6P^{4}$
درجه غلیان	$-183\,C^{\circ}$	$444.6\,C^{\circ}$	$685\,C^{\circ}$	$989.08\,C^{\circ}$	-
درجه ذوبان	$-218.8\,C^{\circ}$	$119\,C^{\circ}$	$217\,C^{\circ}$	$449.5\,C^{\circ}$	$254\,C^{\circ}$
کتله اتومی	15.99	32.06	78.9	127.6	210
کثافت	1.14	2.07	4.79	6.24	9.2
شعاع اتومی A	0.73	1.27	1.4	1.6	1.76
درجه اکسیدیشن	-2	2– و 6 الی 1	c-2,6,4	-2,6,4	2 و 4

خاصیت استثنایی این گروپ عناصر طوری است که با نمایندهٔ گروپ خود (اکسیجن) تعامل نموده، نمبراکسیدیشن مثبت را اختیار می‌نمایند. خاصیت مشترک این عناصر در ساختمان الکترونی آن ($ns^{2}np^{4}$) می‌باشد. این عناصر با داشتن دو الکترون تاق در سویهٔ p دو ولانسه عمل می‌نمایند، اکسیجن یک غیر فلز تیپیک است که 21% اتموسفیر، 45.5% زمین و 65% کتله بدن انسان را تشکیل داده، با تمامی فلزات و غیرفلزات به استثنای هیلیم، نیون و آرگون، تعامل نموده اکسایدهای مربوطه راتولید می‌نمایند.

۱۰ – ۳ – ۱: آکسیجن (Oxygen)

آکسیجن، فراوان ترین عنصر طبیعت بوده، به شکل مرکب با بیشتر عناصر موجود بوده، تنها با گازات نادره زمین مرکبات را تشکیل کرده نمی‌تواند. باکاربن تعامل نموده میلیون‌ها مرکب عضوی را تشکیل داده است. آکسیجن مهم ترین عنصر گروپ ششم بوده وبه شکل مالیکولی یافت می‌شود که 21 فیصد اتموسفیر را تشکیل داده است. این عنصر اکسایدهای عناصر را تشکیل می‌دهد ودر اکسایدها نمبراکسید یشن (2-) را به خود اختیار می کند. در پراکسایدها آکسیجن نمبراکسیدیشن غیر عادی(1-) را دارا است. آکسیجن در طبیعت به دوشکل الوتروپی ملاحظه شده که عبارت از آکسیجن مالیکولی (O_2)واوزون(O_3) می‌باشد. انرژی تفکیک آکسیجن مالیکولی نسبتاً زیاد بوده

است $E_D(O-O)=494 kjoul.mol^{-1}$.

اکسیجن دارای سه ایزوتوپ ثابت $({}^{18}_{8}O, 0.24\%)$، $({}^{17}_{8}O, 0.03\%)$ و $({}^{16}_{8}O, 99.759\%)$است. مالیکول اکسیجن پارامگنیتیک است؛ یعنی در ساحۀ مقناطیسی جذب شده و خطوط ساحۀ مقناطیسی از آن عبور می‌نماید.

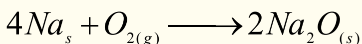
آکسیجن در سال 1774 توسط پرستلی (انگلیسی) شناخته شده و نام آن را لاوازیه (فرانسوی) گذاشته است. اکسیجن مایع در $-219°C$ جامد و در $-183°C$ به غلیان می‌آید. با نمبرهای اکسیدیشن زیر تولید مرکبات را می‌نماید.

جدول (10 - 6) نمبرهای اکسیدیشن و مرکبات، عنصر آکسیجن

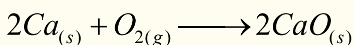
شماره	نمبرهای اکسیدیشن	مرکبات	ملاحظات
1	+2	OF_2	
2	0	O_2 , O_3	
3	$-\frac{1}{2}$	KO_2	
4	-1	H_2O_2 , Na_2O_2 , BaO_2	
5	-2	$H_2O, NO_3, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}$, OH^-, CO_2, CO_3^{2-},....	

خواص کیمیاوی اکسیجن

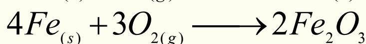
تعامل آکسیجن با فلزات: آکسیجن با تمامی فلزات تعامل نموده، اکسایدهای فلزی مربوط را تشکیل می‌دهد و با فلزات القلی پراکسایدها را نیز تولید می‌نماید:



$$4Na_s + O_{2(g)} \longrightarrow 2Na_2O_{(s)}$$



$$2Ca_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2CaO_{(s)}$$

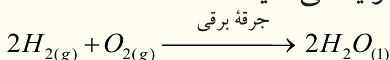


$$4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2Fe_2O_3$$

اکسایدهای فلزی خاصیت القلی داشته و یک عدۀ آن‌ها خاصیت امفوتیر را دارا اند.

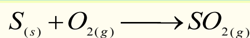
تعامل آکسیجن با غیر فلزات: آکسیجن به استثنای He، Ne و Ar با غیر فلزات تعامل نموده، اکسایدهای عناصر مربوطه را تشکیل می‌دهد.

توسط جرقۀ برقی اکسیجن با هایدروجن تعامل نموده، آب را تولید می‌نماید:

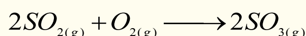


$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow{\text{جرقۀ برقی}} 2H_2O_{(l)}$$

آکسیجن با سلفر تعامل نموده اکسایدهای مختلف سلفر را تولید می‌نماید:

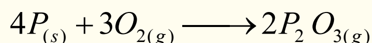


$$S_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow SO_{2(g)}$$

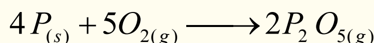


$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2SO_{3(g)}$$

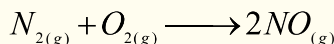
آکسیجن با فاسفورس و نایتروجن تعامل و اکسایدهای مختلف را تولید می کنند:



$$4P_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2P_2O_{3(g)}$$



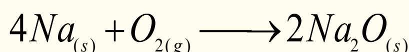
$$4P_{(s)} + 5O_{2(g)} \longrightarrow 2P_2O_{5(g)}$$



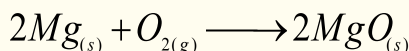
$$N_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{(g)}$$

تعامل آکسیجن با فلزات القلی

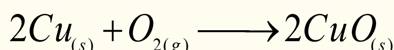
فلزات القلی در حرارت اتاق با اکسیجن تعامل نموده، در حالی که فلزات انتقالی به سختی و یا در موجودیت رطوبت با اکسیجن تعامل می‌نمایند:



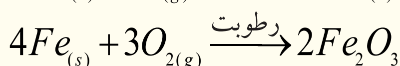
$$4Na_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2Na_2O_{(s)}$$



$$2Mg_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2MgO_{(s)}$$



$$2Cu_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2CuO_{(s)}$$



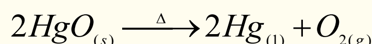
$$4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \xrightarrow{\text{رطوبت}} 2Fe_2O_3$$

استحصال اکسیجن

اکسیجن را از تقطیر تدریجی هوای مایع به دست می‌آورند؛ زیرا اکسیجن در $-183^{\circ}C$ به غلیان می‌آید و N_2 که جز اساسی هوا است، در $-33.4^{\circ}C$ به غلیان می‌آید.

در لابراتوار اکسیجن را از تجزیهٔ $KClO_3$ در موجودیت MnO_2 به دست می آورند.

از تجزیهٔ اکساید سیماب هم آکسیجن به دست می‌آید:



$$2HgO_{(s)} \xrightarrow{\Delta} 2Hg_{(l)} + O_{2(g)}$$



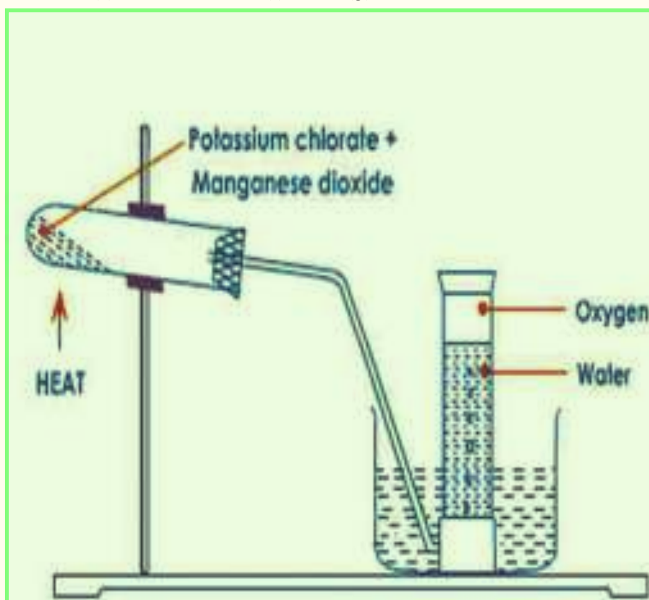
فعالیت

استحصال آکسیجن از پتاشیم کلورایت

سامان و مواد مورد ضرورت

فلاسک، کاک سوراخدار، نل زانوخم، پایپ رابری، $KClO_3$، تشت آب، تست تیوب ها، تست تیوب دانی، آب، گوگرد و منبع حرارت.

طرزالعمل: یک مقدار $KClO_3$ را با MnO_2 مخلوط نموده، در فلاسک بیاندازید، دستگاه را مطابق شکل (10 - 3) عیار نموده



شکل (10 - 3) استحصال آکسیجن از پتاشیم کلورایت

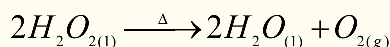
و منبع حرارت را روشن نمایید، تست تیوب را پر از آب نموده و آن را داخل تشت آب معکوس گذاشته، از اکسیجن پرنمایید. توسط آتش خاموش شدهٔ چوب گوگرد موجودیت آکسیجن را امتحان کنید. طوری‌که چوب گوگرد قوغ شده را به دهن تست تیوب نزدیک نموده دوباره مشتعل شدن چوب گوگرد را ببینید.

چرا شعلهٔ آتش خاموش شده دوباره روشن می گردد؟

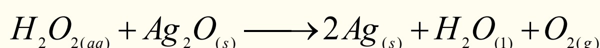
معادلهٔ تعامل را بنویسید.

استحصال آکسیجن از هایدروجن پراکساید

اگربه هایدروجن پراکساید حرارت داده شود، به اکسیجن و آب تجزیه می گردد:



$$2H_2O_{2(l)} \xrightarrow{\Delta} 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$$



$$H_2O_{2(aq)} + Ag_2O_{(s)} \longrightarrow 2Ag_{(s)} + H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$$



فعالیت

تجزیهٔ برقی آب

سامان و مواد مورد ضرورت: بطری، دو عدد الکترود کاربنی معه لین برقی دو عدد تست تیوب، تشت آب وگوگرد.

طرزالعمل: الکترودها را داخل تست تیوب‌های جداگانه نموده، در حالیکه تست تیوب‌های پر از آب به طور معکوس در تشت پر از آب گذاشته شده باشد، داخل نمایید. الکترودها را با بطری وصل نمایید.

هایدروجن و اکسیجن حاصله در تستیوپ را توسط گوگرد امتحان نمایید.

چرا حجم هایدروجن دو برابر اکسیجن می‌باشد؟

معادلهٔ تعامل را بنویسید.



شکل (10 - 4) تجزیهٔ برقی آب

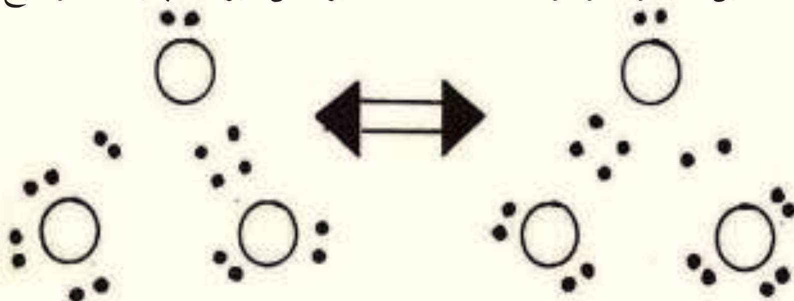
مورد استعمال اکسیجن

بدون اکسیجن زنده گی حیوانات و نباتات ممکن نیست، در جاهای که اکسیجن نباشد، اکسیجن خالص را غرض تنفس به آن جا با خود می‌برند؛ به طور مثال: به فضای بلند و زیر آب بحر اکسیجن را در بالون‌ها انداخته و از آن در تنفس استفاده می‌نمایند، به مریضانی که اکسیجن هوارا به طور عادی تنفس کرده نمی‌توانند، برای آن‌ها اکسیجن خالص به طور مصنوعی داده می‌شود.

در چراغ‌های اکسی استیلین غرض قطع نمودن فلزات و ولدینگ کاری به کار می‌رود. محلول الکول با اکسیجن را به حیث مواد سوخت اقمار مصنوعی در فضا به کار می‌برند.

اوزون (Ozone)(O_3)

اوزون گاز آبی رنگ روشن بوده که در $-111.3^{o}C$ غلیان می‌نماید و زیاد زهری است. اوزون به شکل سه اتومی که یک شکل الوتروپی اکسیجن می‌باشد. در نزدیکی ماشین‌های تولید برق و جایی که الماسک واقع شده باشد، بوی تخریش کنندهٔ اوزون به مشام می‌رسد. طول رابطه در مالیکول اوزون معادل طول رابطه درمالیکول‌های سوپر اکسایدها (O_2^-) است وحد وسطی بین رابطه ساده وروابط دوگانه است که دراین مالیکول موجود است. ساختمان ریزوناس زیر مطلب بالا را توضیح می‌نمایند:

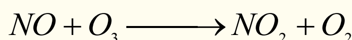


اوزون درمحلول‌های آبی اکسیدی کننده عمل نموده وپوتانشیال ستندرد آن 2.07 ولت است:

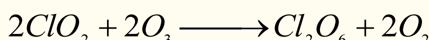


$$O_3 + 2\overset{+}{H} + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O \qquad \Xi_0 = 2.07V$$

اوزون درفازگاز نیز تعاملات سریع را با مواد دیگرانجام می‌دهد:



$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$

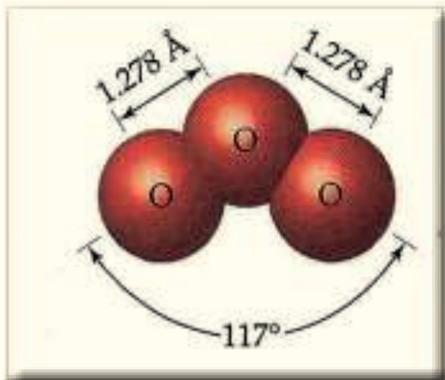


$$2ClO_2 + 2O_3 \longrightarrow Cl_2O_6 + 2O_2$$

اوزون درسال 1787 توسط وان موسم(Van Masum) کشف شده، در ارتفاع $50-100km$ بلند تر از سطح زمین به ضخامت $15-24km$ واقع شده و یک طبقهٔ تصفیهٔ شعاعات ماورای بنفش آفتاب را تشکیل نموده است.

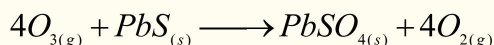
تشعشعات ماورای بنفش، اکسیجن مالیکولی را به اوزون تبدیل می‌نماید که برای ترکیب یک مول آن $326.8KJ/mol$ انرژی به مصرف می‌رسد: $3O_{2(g)} \longrightarrow 2O_{3(g)} + 326.8KJ/mol$

ثبات اوزون نسبت به مالیکول اکسیجن کمتر است. زاویهٔ روابط بین اتوم‌ها در مالیکول آن 117^{o} است.



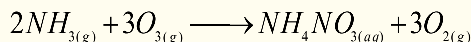
شکل (10 - 5) طول روابط در مالیکول اوزون

اوزون اکسیدایز کنندهٔ قوی بعد از فلورین است؛ به طور مثال: اوزون سلفایدهای بیشتر فلزات را به سلفیت‌های فلزات مربوطه تبدیل می‌نماید که در این جا $8\bar{e}$ را از هر اتوم سلفر در ترکیب سلفایدها جدا می‌سازد:



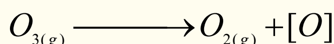
$$4O_{3(g)} + PbS_{(s)} \longrightarrow PbSO_{4(s)} + 4O_{2(g)}$$

اوزون امونیا را به امونیم نایتریت تبدیل می‌نماید:



$$2NH_{3(g)} + 3O_{3(g)} \longrightarrow NH_4NO_{3(aq)} + 3O_{2(g)}$$

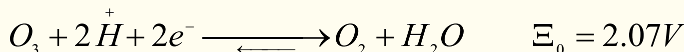
اوزون به آسانی تجزیه شده، اکسیجن مالیکولی و اکسیجن اتومی (نوزاد) را تولید می‌نماید:



$$O_{3(g)} \longrightarrow O_{2(g)} + [O]$$

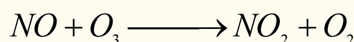
از اوزون درتصفیه کردن آب آشامیدنی، تصفیهٔ و پاک کردن هوای شفاخانه به شکل سپری استفاده می‌نمایند، تصفیهٔ آب‌های فاضل آب‌ها و بی‌رنگ ساختن موم ها، تیل‌ها و منسوجات توسط اوزون صورت می گیرد. اوزون ازجریان آکسیجن مالیکولی درسرکیت برقی با شدت زیاد وتراکم O_2 مالیکولی به حرارت $77K$ $(-196^{o}C)$ حاصل می گردد. اوزون خاصیت انفجار ی را دارا بوده وخطرناک می‌باشد.

اوزون درمحلول‌های آبی اکسیدی کننده عمل نموده وپوتنسیال ستندرد آن 207 ولت است:

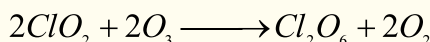


$$O_3 + 2\overset{+}{H} + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O \qquad \Xi_0 = 2.07V$$

گاز اوزون (O_3) تعاملات سریع را با مواد دیگرانجام می‌دهد:



$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$



$$2ClO_2 + 2O_3 \longrightarrow Cl_2O_6 + 2O_2$$

مرکبات مهم دیگر آکسیجن عبارت از سوپراکسایدها بوده که مثال آن را میتوان BaO_2 ارائه کرد. این مرکبات بااسیدهای رقیق تعامل نموده، هایدروجن پراکساید را تشکیل می‌دهند. هایدروجن پراکساید مایع غلیظ بوده که درجهٔ غلیان آن $150^{\circ}C$ است و به $0.89^{\circ}C$ – منجمد می گردد. درجهٔ اکسیدیشن اکسیجن دراین مرکبات (1 -) است.

۱۰– ۳ –۲: سلفر (Sulfer)

سلفر درطبیعت به صورت سلفاید فلزات وهم به شکل عنصری موجود می‌باشد وبه شکل‌های مختلف

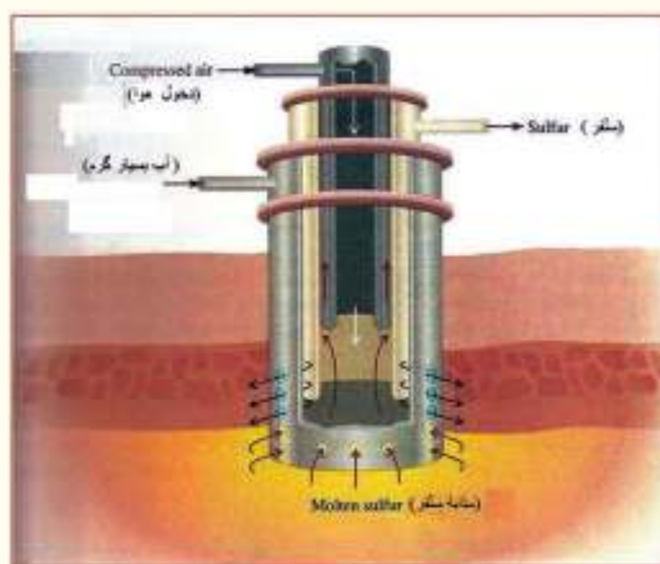
الوتروپی به مشاهده می‌رسد که ساختمان بعضی ازالوتروپی‌های آن تاحال مشخص نگردیده است. دونوع بلورمعمولی سلفر به نام اورتورامبیک (orthorambic) (راست کنجی) ومونوکلینیک (MonoClynic) (شکل خاص) موجود است که متشکل ازمالیکول های S_8 بوده واین مالیکول ساختمان زنجیرحلقوی را قرارشکل زیر دارااست:

شکل (10 - 6) ساختمان زنجیری مالیکول S_8

سلفر مستقیم بافلزات تعامل نموده سلفایدهای مربوط را تشکیل می‌دهد. سلفایدهای عناصر فلزی القلی و القلی زمینی دارای خواص نمک‌های آن‌ها بوده، فلز به حیث کتیون و سلفر به حیث انیون خود را تبارزمی‌دهد که درآب منحل اند. هایدرولیز نمک‌های مذکور امکان پذیراست. اگربالای سلفایدهای فلزات، تیزاب علاوه گردد، گاز هایدروجن سلفاید آزاد شده که سمی بوده وسبب برآشفتگی وخستگی انسان می‌شود.

استحصال سلفر

سالانه به مقدار 15 میلیون تن سلفر را به اساس روش فرسچ استخراج می کنند. روش کار در این روش طوری است که آب را تا $160^{o}C$ حرارت داده و همزمان فشار زیاد بالای آن وارد می گردد تا از غلیان آب جلوگیری گردد، آب مذکور را توسط پایپ داخل سلفر نموده، سلفر ذوب شده توسط پایپ خارج می گردد که با هوای آزاد شکل ایمیولیشن را اختیار می‌نماید، چون کثافت شکل ایمیولشن سلفر نسبت به آب کم است؛ بنابرآن درسطح آب قرار می گیرد که توسط پایپ وسطی آن را جدا می‌سازند.

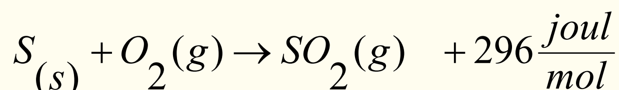


شکل (10 - 7) استخراج سلفر به روش فرسچ

در ایالات متحدۀ امریکا 60% سلفر را به شکل عنصری آن به روش بالا از ایالات تکزاس و لوزیانا (Texas and Lousiana) از زیر زمین استخراج می‌کنند و 40% باقیماندۀ سلفر را از فوسیل‌ها مواد سوختی قبل از آن که سوختانده شوند، به دست آورده وهم SO_2 حاصل شده از سوخت مواد سوختی را به شدت ارجاع می‌نمایند.

اکسایدهای مهم سلفر

اکسایدهای مهم سلفر عبارت از SO_2 و SO_3 بوده که SO_2 به حالت گازاست که به حرارت $10°C$ غلیان نموده و ازاحتراق سلفر درموجودیت هوا حاصل می گردند:



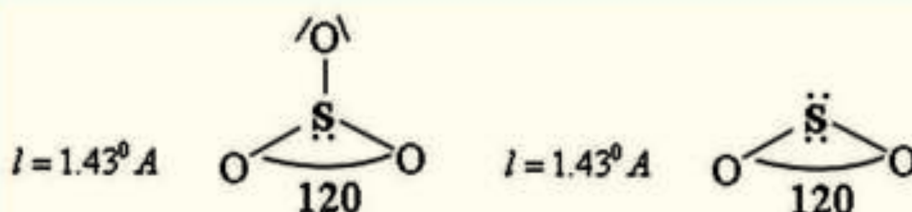
$$S_{(s)} + O_2(g) \rightarrow SO_2(g) \quad +296\frac{joul}{mol}$$

مشخصات ترمودینامیکی بالا نشان می‌دهد که SO_2 نسبت به مواد اولیه آن با ثبات است؛اما تبدیل شدن آن به SO_3 نیز نوع تعامل اکزوترمیک بوده و خود به خود ی می‌باشد:



$$SO_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow SO_3(g)\{\Delta H = -98.3\tfrac{kj}{mol},\}$$

چون تعامل SO_2 با آکسیجن غرض تشکیل SO_3 بسیار بطی است؛ بنابراین اگر ونادیم ویاپلاتین به حیث کتلست به کاربرده شود، تعامل به سرعت صورت می گیرد.

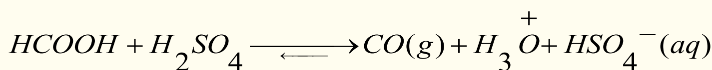


فعالیت

مالیکول سلفر دای اکساید دارای چند اتوم بوده والکترون‌های ولانسی درآن به چند عدد بالغ می گردد؟

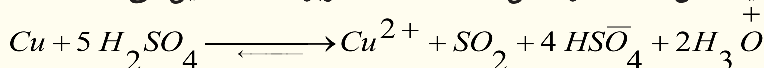
سلفر دارای تعداد زیاد تیزاب‌های نوع H_2SO_4 , H_2SO_3, $H_2S_2O_8$ (پراکسی سلفوریک اسید) وغیره بوده وتعامل آن با آب مرکب مایع غلیظ H_2SO_4 و $H_2S_2O_7$ را تشکیل می‌دهد، $H_2S_2O_7$ را پیش از این به نام pyrosulphoric acide یاد می‌کردند و درصورت رقیق ساختن آن با آب H_2SO_4 حاصل می‌شود. تعامل آن با آب Exothrrmic بوده وخطرناک است، باید احتیاط صورت گیرد.

سلفوریک اسید (H_2SO_4) آب جذ بان است؛ به طورمثال:



$$HCOOH + H_2SO_4 \rightleftharpoons CO(g) + H_3\overset{+}{O} + HSO_4^{-}(aq)$$

سلفوریک اسید درحرارت زیاد مس را در خود حل ساخته، نمک مربوط را تشکیل می‌دهد:



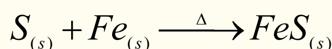
$$Cu + 5\,H_2SO_4 \rightleftharpoons Cu^{2+} + SO_2 + 4\,HS\overline{O}_4 + 2H_3\overset{+}{O}$$

باید یاد آورشد این که H_2SO_4 درمحلول رقیق خاصیت اکسیدی خود را ازدست داده دراین صورت Cu را اکسیدی کرده نمی‌تواند.

اکسایدهای سلفر خواص تیزابی داشته و سلفوریک اسید تیزاب قوی می‌باشد.

خواص کیمیاوی سلفر

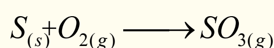
تعامل سلفر با فلزات:



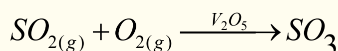
$$S_{(s)} + Fe_{(s)} \xrightarrow{\Delta} FeS_{(s)}$$

سلفوریک اسید یا تیزاب گوگرد

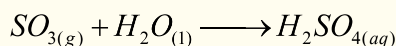
تیزاب گوگرد قوی ترین تیزاب بوده و دو اساسه (دو پروتون را تولید می‌نماید) می‌باشد. سلفوریک اسید در صنعت کیمیاوی اهمیت جهانی دارد. در صنعت آن را از سوختاندن سلفر در هوای آزاد به دست می‌آورند. در مرحلهٔ اول SO_2 تشکیل گردیده، سپس با سطح بیرونی ونادیم اکساید (V_2O_5) تماس حاصـــــل نموده، به SO_3 تبدیل می گردد؛ از این رو این روش را به نام طریـــقهٔ تماس (Contact Process) یاد میکنند، SO_3 در آب حل گردیده ودر لابراتوارها سلفوریک اسید را با کثافت $1.84\,g/m^3$ (98%) وغلظت $18M$ تهیه می‌نماید:



$$S_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow SO_{3(g)}$$

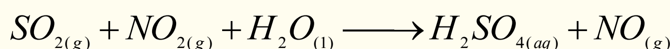


$$SO_{2(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow{V_2O_5} SO_3$$



$$SO_{3(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2SO_{4(aq)}$$

سلفوریک اسید را به طریقهٔ نایتروزیشن (اطاق سربی یا Lead Chamber) طوری به دست می‌آورند که سلفردای اکساید (SO_2) را توسط NO_2 تا SO_3 اکسیدایز می‌نماید، در نتیجه به NO_2 ، NO تبدیل و بعداً دوباره توسط اکسیجن هوا به NO_2 مبدل و دوباره درپروسهٔ شامل می گردد:

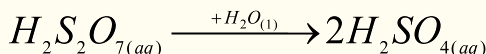


$$SO_{2(g)} + NO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2SO_{4(aq)} + NO_{(g)}$$

در ایالات متحدهٔ آمریکا 60% سلفوریک اسید را به طریقهٔ تماس و 40% را به روش نایتروزیشن تهیه می‌نمایند.

سلفر ترای اکساید به مقدار زیاد در آب منحل بوده، از این خاصیت آن برای مقاصد تجارتی سلفوریک اسید استفاده میکنند و با علاوه کردن آن درآب به غلظت‌های معین سلفوریک اسید را تهیه می‌نماید، چنین محلول غلیظ به نام اولیوم (Oleum) یاد می گردد. فورمول اولیوم $H_2O \cdot nSO_3$

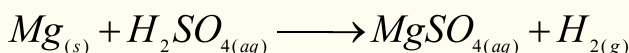
می‌باشد، به طور مثال: اگر n = 2 باشد، طور زیر دو مالیکول تیزاب گوگرد از آن تهیه می گردد:



$$H_2S_2O_{7(aq)} \xrightarrow{+H_2O_{(l)}} 2H_2SO_{4(aq)}$$

خواص کیمیاوی سلفوریک اسید

سلفوریک اسید با فلزاتی که در ردیف ولتاژ بلندتر از هایدروجن قرار دارند، تعامل نموده، هایدروجن آزاد می گردد:



$$Mg_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow MgSO_{4(aq)} + H_{2(g)}$$

اماسلفوریک اسید غلیظ با فلزاتی دارای مشخصات بالا تعامل نموده، گاز سلفردای اکساید، آب و سلفیت فلزات مربوطه را تشکیل می‌دهد:

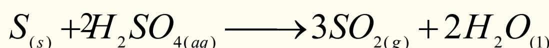


$$Cu_{(aq)} + 2H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow CuSO_{4(aq)} + SO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

تیزاب گوگرد غلیظ غیر فلزات را نیز اکسیدایز می‌نمایند:



$$C_{(s)} + 2H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2SO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$$



$$S_{(s)} + 2H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow 3SO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

استعمال سلفوریک اسید

استعمال سلفوریک اسید قرار زیر خلاصه می گردد :

1 – سلفوریک اسید را در تهیهٔ نمک‌های تیزابی به کار می‌برند و هم در صنایع پطرول و فولاد برای برطرف کردن کثافت استعمال می‌شود.

2 – در بطری‌های ذخیره‌یی(سربی) سلفوریک اسید را به حیث مادهٔ الکترولیت به کار می‌برند. در صنایع رابر، پلاستیک، ابریشم مصنوعی، منسوجات، ادویه، رنگ‌ها ومواد انفلاقیه مورد استعمال دارد.

3 –در استحصال کود کیمیاوی (سوپر فاسفیت کلسیم وامونیم فاسفیت) ازسلفوریک اسید استفاده می‌شود.

4 – به حیث مواد آب جذبان درمواد لابراتواری (به حیث دیترجنت). استفاده می گردد.

۱۰ - ۴ : عناصر گروپ VA جدول دوره یی

این گروپ عناصر که شامل نایتروجن (N)، فاسفورس (P)، ارسنیک (As) انتیمونی (Sb)و بیسموت (Bi) می‌باشند، دارای پنج الکترون ولانسی اند.

در حرارت اتاق نایتروجن گاز بی رنگ، فاسفورس موم مانند (سفید، سرخ و سیاه) ارسنیک جامد فولادی خاکی، انتیمونی جامد سفید آبی و بیسموت جامد گلابی روشن با جلای فلزی بوده که N و P غیر فلزات تیپیک As و Sb شبیه فلزات و Bi فلز است. ساختمان الکترونی قشر خارجی این گروپ عناصر ns^2np^3 بوده، در مرکبات نمبرهای اکسیدیشن 5+ الی 3– را اختیار می‌نمایند. با گرفتن سه الکترون حالت گاز نجیبهٔ پریود خویش و بادادن 5 الکترون حالت گاز نجیبهٔ پریود قبلی خود را اختیار می‌نمایند.

ساختمان الکترونی و بعضی از خواص فزیکی عناصر گروپ پنجم در جدول زیر درج گردیده است:

جدول (10 - 8) یک عده خصوصیات عناصر گروپ VA جدول دوره یی.

عنصر	$7N$	$15P$	$33As$	$51Sb$	$83Bi$
ساختمان الکترونی	$He2s^2 2p^3$	$Ne3s^2 3p^3$	$Ar3d^{10} 4s^2 4p^3$	$Kr4d^{10} 5s^2 5p^3$	$Xe5d^{10} 6s^2 6p^3$
شعاع	115	171	212	222	76
ایونی به pm	(N^{3-})	$1012^{(P)^{3-}}$	$947^{(As)^{3-}}$	$834^{(Sb)^{3+}}$	$703^{(Bi)^{3+}}$
انرژی آیونایزیشن به KJ/mol	1402 2856	1903 2910	1797 2836	1590 2443 1610	
منفیت برقی	3.0	2.1	2.0	1.9	
کثافت g/cm^3	0.879	1.823	5.778	6.697	9.808
نقطهٔ ذوبان به K	63	317.1	1089	903.7	544.4
نقطهٔ غلیان به K	77.2	553.5	888	1860	1837

۱۰-۴ –۱ :نایتروجن (Nitrogen)

نایتروجن عنصر اول گروپ پنجم بوده، دو سویهٔ انرژی داشته، با داشتن سه الکترون در2P خود مالیکول مستحکم ساخته را دارای سه رابطهٔ اشتراکی $(N \equiv N)$ می‌باشد؛ از این رو به نام گاز تنبل (Azote) یاد می گردد. نمبرهای اکسیدیشن نایتروجن درمرکبات 3 - الی 5 + بوده می‌تواند.

نایتروجن در طبیعت دارای دو ایزوتوب $^{14}_{7}N\,(99.635\%)$ و $^{15}_{7}N\,(0.365\%)$ می‌باشد.

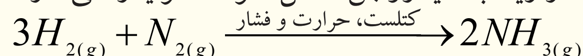
78% هوای اتموسفیر و 35% کتلهٔ بدن انسان را نایتروجن تشکیل داده است. نایتروجن گاز بی رنگ، بی بو و بی ذایقه است.

نایتروجن درطبیعت به شکل مالیکولی یافت شده وانرژی رابطوی آن **942 Kjoul /mol** می‌باشد که بعد از CO_2 قراردارد.

خواص کیمیاوی

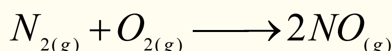
تعامل نایتروجن با غیر فلزات

نایتروجن در موجودیت کتلست، حرارت و فشار زیاد با هایدروجن تعامل نموده، امونیا را می‌سازد:



$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \xrightarrow{\text{کتلست، حرارت و فشار}} 2NH_{3(g)}$$

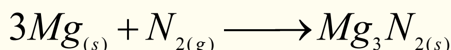
نایتروجن با اکسیجن نیز تعامل نموده نایترس اکساید (نایتروجن (II) اکساید) را می‌سازد:



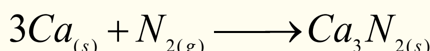
$$N_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{(g)}$$

تعامل نایتروجن با فلزات

نایتروجن با Ca و Mg تعامل نموده، نایترایدها را می‌سازد:



$$3Mg_{(s)} + N_{2(g)} \longrightarrow Mg_3N_{2(s)}$$



$$3Ca_{(s)} + N_{2(g)} \longrightarrow Ca_3N_{2(s)}$$

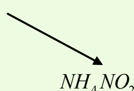


فعالیت

استحصال نایتروجن از امونیم نایترایت

سامان ومواد مورد ضرورت: امونیم نایترایت، ستیند با گیرا دوپایه، ترمامتر تیوب رابری نل زانوخم، تشت پر ازآب، تست تیوب دوعدد و منبع حرارت (چراغ الکولی).

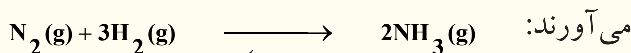
طرز العمل: دستگاه را قرار شکل زیر آماده ساخته و در یک بالون یک مقدار امونیم نایترایت را علاوه نمایید، دهن بالون را توسط کارک دوسوراخه مسدود ساخته، در یک سوراخ آن ترمامتر ودر سوراخ دومی آن نل زانوخم که به نل زانوخم دیگر وصل است، قراردهید، نل دومی را به داخل تشت پر از آب که بالای آن دو تست تیوب پر از آب قرار دارد، به دهن این تست تیوب‌ها قرار دهید، محتوای داخل بالون را حرارت دهید، مشاهده‌ها تان را در اجرای این فعالت عملی نوشته و گازاتی که در تست تیوب‌ها جمع می گردد، مشخص و معادلۀ تعامل را بنویسید.



شکل (10 - 8) استحصال نایتروجن از امونیم نایترایت

امونیا

تمام عناصر گروپ پنجم با هایدروجن تعامل نموده، مرکبات را تشکیل می‌دهند که مرکب مهم آن امونیا است، فورمول آن NH_3 است، امونیا را از تعامل مستقیم نایتروجن و هایدروجن به دست می‌آورند:



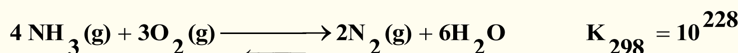
$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

امونیا اولین مرکب هایدروجن دار عناصر گروپ پنجم است که از تعامل مستقیم عناصر تشکیل دهندۀ آن قرار معادلۀ بالا حاصل می‌گردد، این تعامل تحت فشار $100-1000atm$ و حرارت $400-550^\circ C$ در موجودیت کتلست ها؛ مانند: Fe_2O_3 صورت می گیرد. در صنعت امونیا را از تعامل کلسیم سیانوامايد با بخارات آب درموجودیت فشار زیاد به دست می آورند:



$$CaNCN_{(s)} + 3H_2O \longrightarrow CaCO_{3(s)} + 2NH_{3(g)}$$

اگرامونیا اکسیدیشن گردد، در نتیجه NO حاصل شده واین تعامل در موجودیت کتلست صورت میگیرد:

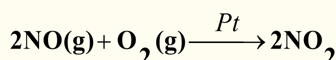


$$4\,NH_3(g) + 3O_2(g) \rightleftarrows 2N_2(g) + 6H_2O \qquad K_{298} = 10^{228}$$



$$4NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightleftarrows 4NO + 6H_2O \qquad K_{298} = 10^{168}$$

باوجود اینکه ثابت تعادل تعامل اول به مراتب بزرگ‌تر ازثابت تعامل دوم است؛ ولی کتلست پلاتین تشکیل وسمت تعامل دوم را در حرارت $100K$ سرعت می‌بخشد:



$$2NO(g) + O_2(g) \xrightarrow{Pt} 2NO_2$$

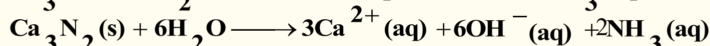


$$3\,NO_2 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_3 + NO(g)$$

نایترا ید ها: نایتروجن مرکبات نایترایدها را با فلزات تولید می‌نمایید که ممکن به اساس رابطهٔ آیونی ویا کوولانسی این مرکبات را تشکیل دهند؛ مثال آنرا می‌توان Li_3N، Zn_3N_2، نایترایدهای فلزات القلی زمینی و غیره ارائه کرد که در نتیجهٔ هایدرولیزاین مرکبات امونیا تشکیل می گردد.



$$Li_3N(s) + 3H_2O \longrightarrow 3\,Li^+(aq) + 3OH^- + (NH_3(aq)$$



$$Ca_3N_2(s) + 6H_2O \longrightarrow 3Ca^{2+}(aq) + 6OH^-(aq) + 2NH_3(aq)$$

نایترایدهای عناصرگروپ های III, IV و V؛ به طورمثال: BN, Si_3N_2 و P_3N_5 بیشتراً رابطهٔ کوولانسی را دارا اند.

اکسایدهای نایتروجن

جدول زیر بعضی ازاکسایدهای نایتروجن را با خواص ومشخصات آن‌ها ارائه می‌دارد.

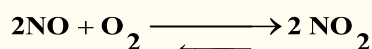
جدول (10 - 9)مشخصات فزیکی اکسایدهای نایتروجن

نوع اکساید / مشخصات	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
نقطه ذوبان	-98.8	-163.6	-102	–	$30^\circ c$
نقطه غلیان	5 .-88	-151.8	50 .4	–	$27^\circ c$
نمبراکسیدیشن	+1	+2	+3	+4	+ 5

در این اکسایدها، نایتروجن نمبراکسیدیشن 1 + الی 5 + را دارا بوده؛ اما نوع اکساید دیگری نیزموجود است که فورمول تجربی یا بسیط نوع (NO_3) را دارا ومواد بسیار فعال است، فقط به واسطه سپکتر موجودیت آن‌ها مشخص می گردد. تمام اکسایدهای نایتروجن را می‌توان از تجزیهٔ حرارتی امونیم نایتریت به دست آورد: $NH_4NO_3 \rightleftarrows N_2O(g) + 2H_2O(g)$

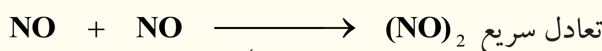
این اکساید(N_2O) گاز بی‌رنگ بوده وفعالیت کیمیاوی آن کم و زهری بودن آن نسبت به

دیگراکسایدهای نایتروجن کم می‌باشد. به حرارت $500^{\circ}C$ تجزیهٔ آن امکان پذ یربوده، درنتیجه نایتروجن مونواکساید و نایتروجن وآکسیجن ازآن حاصل می گردد.
نایتروجن مونواکساید با آکسیجن به آسانی تعامل نموده وگاز قهوه ای رنگ NO_2 را تولید می‌نمایند:

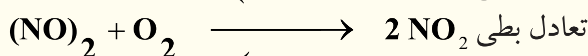


$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$$

سرعت تعامل بالا مستقیماً متناسب به فشارو غلظت $[NO]$ و $[O_2]$ بوده؛بنابراین میخانیکیت تعامل احتمالاً باید قرارزیر بوده باشد:



$$NO + NO \rightleftharpoons (NO)_2$$ تعادل سریع



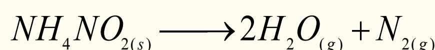
$$(NO)_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$$ تعادل بطی

مرکبات هلایدهای نایتروجن

نایتروجن چهارنوع مرکبات هلایـــــــد را تشکیل می‌دهد که عبارت از NF_3، N_2F_2, N_2F_4 NCl_3, می‌باشد. مرکب NF_3 و N_2F_2 درنتیجه الکترولیزمحلول NH_4F با هایدروفلوریک اسید خالص حاصل می‌شود. N_2F_4 درموقع تخلیهٔ برقی در NF_3 درموجودیت بخارات سیماب حاصل می گردد. نایتروجن ترای فلوراید گازپایداربوده وساختمان مشابه امونیا را دارا می‌باشد.

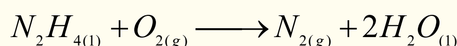
استحصال نایتروجن

نایتروجن را از هوای مایع توسط عملیهٔ تقطیر تدریجی به دست می‌آورند، قسمی که هوا را مایع ساخته نایتروجن در $-196^{o}C$ و اکسیجن در $-183^{o}C$ به غلیان می آیند.
در لابراتوار نایتروجن را از تجزیهٔ امونیم نایترایت به دست می‌آورند.



$$NH_4NO_{2(s)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)} + N_{2(g)}$$

از هایدرازین هم نایتروجن را به دست می‌آورند:



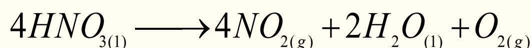
$$N_2H_{4(l)} + O_{2(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

استعمال نایتروجن

نایتروجن درساختن انواع کودهای کیمیاوی ومواد انفلاقیه(TNT, (Trinitro tulven ودینامت استعمال می گردد. در ترکیب موادی که در بدن انرژی را تولید می‌نماید، سهم عمده دارد. همچنان در ترکیب تیزاب‌های هستوی DNA و RNA (که مسؤولیت انتقال خواص ارثی و ساختن پروتین در حجره را دارند)، پروتین‌ها و ویتامین‌ها موجود اند.

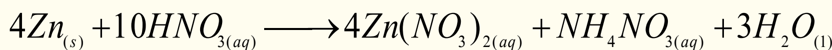
تیزاب شوره یا نایتریک اسید

فورمول آن HNO_3 بوده و یک تیزاب غیر عضوی مهم می‌باشد. به غلظت 68% تهیه شده می تواند (که کثافت کتلوی آن $1.42\,g/cm^3$ باشد). نایتریک اسید مایع بوده طبق معادلهٔ زیر تجزیه می گردد:

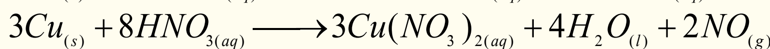


$$4HNO_{3(l)} \longrightarrow 4NO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$$

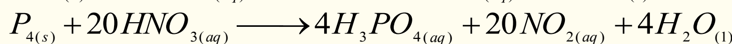
نایتریک اسید خواص اکسیدایز کنندهٔ قوی داشته، فلزات قبل از هایدروجن و بعد از هایدروجن (سلسلهٔ ولتاژ فلزات) و بعضی از غیر فلزات را اکسیدایز می‌نمایند:



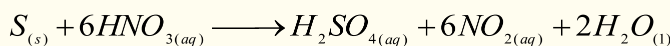
$$4Zn_{(s)} + 10HNO_{3(aq)} \longrightarrow 4Zn(NO_3)_{2(aq)} + NH_4NO_{3(aq)} + 3H_2O_{(l)}$$



$$3Cu_{(s)} + 8HNO_{3(aq)} \longrightarrow 3Cu(NO_3)_{2(aq)} + 4H_2O_{(l)} + 2NO_{(g)}$$



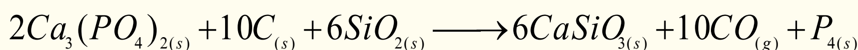
$$P_{4(s)} + 20HNO_{3(aq)} \longrightarrow 4H_3PO_{4(aq)} + 20NO_{2(aq)} + 4H_2O_{(l)}$$



$$S_{(s)} + 6HNO_{3(aq)} \longrightarrow H_2SO_{4(aq)} + 6NO_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

۱۰ – ۴ – ۲: فاسفورس Phosphorus

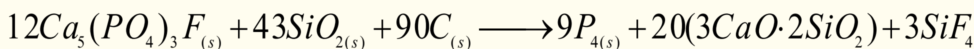
فاسفور نیز درگروپ VA قرار دارد که در طبیعت به شکل منگ‌های معدنی، چون کلسیم فاسفیت $(Ca_3(PO_4)_2)$ و فلورواپایت $(Ca_5(PO_4)_3F)$ یافت می‌شود. فاسفورس عنصری را از کلسیم فاسفیت در موجودیت ریگ (SiO_2) و کوک (زغال) به دست می‌آورند:



$$2Ca_3(PO_4)_{2(s)} + 10C_{(s)} + 6SiO_{2(s)} \longrightarrow 6CaSiO_{3(s)} + 10CO_{(g)} + P_{4(s)}$$

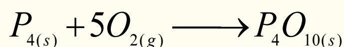
فاسفورس سه الوتروپی داشته که عبارت از فاسفورس سفید (P_4) زیاد فعال بوده، درهوا شعله ور می‌گردد. چون در آب حل نمی‌شود؛ از این سبب آن را درآب نگهداری می‌نمایند. فاسفورس سیاه زیر فشار زیاد از فاسفورس سفید و سرخ تهیه می‌شود.

فاسفورس سفید را از فلورواپایت در موجودیت زغال و ریگ به دست می‌آورند:



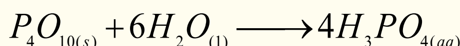
$$12Ca_5(PO_4)_3F_{(s)} + 43SiO_{2(s)} + 90C_{(s)} \longrightarrow 9P_{4(s)} + 20(3CaO \cdot 2SiO_2) + 3SiF_4$$

فاسفورس را در هوا می‌سوزانند تا P_4O_{10} تشکیل شود:



$$P_{4(s)} + 5O_{2(g)} \longrightarrow P_4O_{10(s)}$$

سپس آن را با آب یکجا نموده، فاسفوریک اسید (اورتوفاسفوریک اسید) را می‌سازند:



$$P_4O_{10(s)} + 6H_2O_{(l)} \longrightarrow 4H_3PO_{4(aq)}$$

فاسفورس برای نموی نباتات ضروری می‌باشد؛ از این رو کودهای کیمیاوی ازجملهٔ مرکبات فاسفیت‌ها است. افزون بر این در ساختن ادویه و مواد پاک کننده‌ها استعمال می‌گردد.

۱۰–۵: عناصر گروپ IVA

عناصر شامل این گروپ کاربن (C)، سلیکان (Si)، جرمنیم (Ge) قلعی (Sn)، سرب (Pb) و عنصر (114) می‌باشد.

کاربن و سلیکان غیر فلز اند. مرکبات کاربن از بیست میلیون زیاد است. کاربن و سلیکان اهمیت صنعتی نیز دارند. جرمنیم شبیه فلز بوده سنگ‌های معدنی آن کم یاب اند. قلعی و سرب فلزات اند در مرکبات نمبرهای اکسیدیشن 2+ و 4+ را اختیار می‌کنند. ساختمان قشر خارجی الکترونی این گروپ عناصر عبارت اند از: nS^2nP^2 است.

در جدول زیر یک عده خصوصیات عناصر گروپ IVA را مشاهده نمایید.

جدول (10-10) مشخصات عناصر گروپ IV اصلی

عناصر و نمبر اتومی / مشخصات فزیکی	$_{6}C$	$_{14}Si$	$_{32}Ge$	$_{50}Sn$	$_{82}Pb$
کتله اتومی	12	28.086	72.59	118.69	207.19
ساختمان الکترون	$2S^2 2P^2$	Ne $3S^2 3P^2$	$4S^2 4P^2$	$5S^2 5P^2$	$6S^2 6P^2$
شعاع اتوم به nm	-	0.134	0.139	0.158	0.175
درجه غلیان به ^0C	830	2680	2830	2270	17.25
درجه ذوبان به ^0C	3727.8	1410	927.4	231.9	327.9
کثافت g/cm^3	2.26	1.33	5.32	7.30	7.30

به حیث نمایندۀ این گروپ کاربن را مطالعه می‌نمایم:

کاربن Carbon

کاربن دارای ساختمان الکترونی $1S^2 2S^2 2P^2$بوده، تعداد مرکبات آن زیاد وبااهمیت می‌باشد وبخش مهم کیمیای عضوی را تشکیل داده است. درمرکبات اتوم کاربن به حالت تحریک قرارداشته وساختمان الکترونی $1S^2\ 2S^1 2P^3$را دارا است؛ اما دربعضی ازمرکبات غیرعضوی کاربن را می‌توان به شکل C^{4-}هم ببینیم کرد؛ به طور مثال: $\overset{+3}{Al_4}C_3^{-4}$، $Be_2^{+2}C^{-4}$ وغیره.

کاربن مرکباتی با نمبر اکسیدیشن‌های 4 - الی 4 + را دارا است. خصوصیات ویژۀ آن اینست که اتوم‌های شان بین خود نیز مرتبط ومرکبات عضوی را تشکیل می‌دهند. مرکبات غیر عضوی کاربن CO، CO_2، تیزاب کاربن، کاربایدها و کاربونیت می‌باشند که به شکل منرال‌ها در ترکیب قشر زمین سهم دارد. اساس مرکبات عضوی و 18%کتلۀ بدن انسان را کاربن تشکیل نموده است. به صورت عموم اتوم‌های کاربن رابطۀ کوولانسی را برقرارنموده که بیشتر زنجیرهای طویل ویا حلقه‌های کوچک وبزرگ را تشکیل می‌دهند، دراین زنجیرها ویا حلقه‌های بین اتوم‌ها رابطه یک گانه، دوگانه ویا سه گانه به چشم دیده می‌شود، حتا رابطه 1.5 نیز مشاهده شده که آن را می‌توان دربنزین

به حالت ریزونانس نیز دید. سلیکان وسلفرنیز روابط به شکل $-C-C-$برقرارکرده می‌تواند که ناپایدار می‌باشد و مرکبات آن‌ها نسبت به مرکبات کاربن بی ثبات است. انرژی روابط این سه عنصربرای تشکیل زنجیر $-X-X-X-$ در زیر به مشاهده می‌رسد.

$\Sigma(C-C) = 360\ Kj/mol$

$\Sigma(Si-Si) = 176\ Kj/mol$

$\Sigma(S-S) = 213\ Kjl/mol$

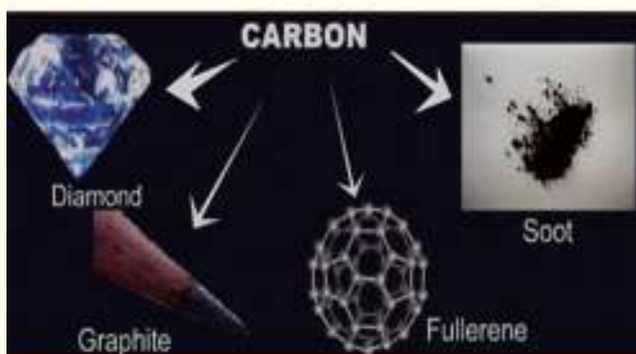
دو الوتروپی کاربن خیلی با ارزش بوده که عبارت از گرافیت و الماس می‌شود و گرافیت زیر حرارت و فشار زیاد در وقت کم به الماس مصنوعی تبدیل می گردد.

(پروسهٔ خود بخودی (گرافیت C ⟵ (الماس) C

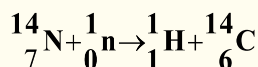
(تحت فشار زیاد) الماس C ⟵ (گرافیت) C

شکل جدید الوتروپی کاربن در سال 1985 توسط گروه تحقیق کننده‌های انگلیسی تحت رهبری هنری کروتو در سنگ‌های قدیمی کشف گردید که در آن 60 کاربن با هم یکجا مالیکول C_{60}را تشکیل نموده و شکل توپ فوت بال یا توپ ساکر را داشته که به نام فولیرین یادشده است. به اثر کشف فولیرین این گروه دانشمندان جایزهٔ نوبل سال 1996 را گرفتند.

کاربن طبیعی دارای دو ایزوتوپ $^{12}_{6}C$ و $^{13}_{6}C$بوده که فیصدی انتشار شان در طبیعت به ترتیب 98.89%و 0.11% است؛ لیکن در طبیعت ایزوتوپ $^{14}_{6}C$ نیز موجوداست که درطبقات بلند اتموسفیر درنتیجهٔ تعامل هستوی زیر تشکیل می گردد:

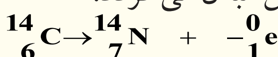


شکل (10 - 9) الوتروپی‌های کاربن



$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{1}_{1}H + ^{14}_{6}C$$

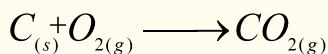
نصف طول عمر $^{14}_{6}C$ 5730 سال است ودرنتیجهٔ تشعشع β به نایتروجن مبدل می گردد:



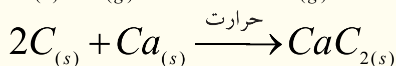
$$^{14}_{6}C \rightarrow ^{14}_{7}N + ^{0}_{-1}e$$

درمرکبات موجودات حیه ایزوتوپ $^{14}_{6}C$ و $^{12}_{6}C$درحالت تعادل بوده ونسبت تعادل آن $\frac{^{14}_{6}C}{^{12}_{6}C} = 10^{-12}$ وثابت است؛ اما اگرموجودات حیه اعم از نباتات وحیوانات با طبیعت قطع رابطه نمایند. نسبت تعادلی بالا برهم خورده، تجزیه وکاهش $^{14}_{6}C$صورت گرفته، حیوانات ونباتات به مرگ مواجه شده و مقدارآن ازبین می‌رود، ازاین خاصیت آن برای تعیین نصف طول عمراشیا چوبی یا جسد انسان‌ها یا حیوانات که از15 تا حد اعظمی 30 هزار سال قبل الی اکنون زنده گی داشته اند، بادقت 10% می توان استفاده کرد.

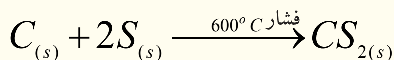
مرکبات کاربن با نمبرهای اکسیدیشن مختلف کاربن در طبیعت پیدا می‌شود؛ از این رو به استحصال لابراتواری آن ضرورت نمی‌باشد. کاربن با فلزات و غیر فلزات تعامل می کند و هم فلزات را از سنگ‌های معدنی آن ارجاع می‌نماید:



$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$$



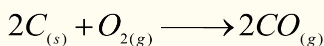
$$2C_{(s)} + Ca_{(s)} \xrightarrow{\text{حرارت}} CaC_{2(s)}$$



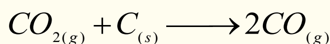
$$C_{(s)} + 2S_{(s)} \xrightarrow{600^o C \text{ فشار}} CS_{2(s)}$$

کاربن مونو اکساید

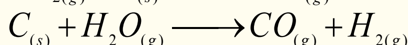
گاز بی رنگ، بی بو، بی ذایقه و زهری بوده، از انجن موترها، کباب پزی و احتراق زغال کاربن مونواکساید در منقل‌ها و سوختن نا مکمل زغال در بخاری‌ها تولید می گردد. با هیموگلوبین خون مرکب کاربواکسی هیموگلوبین را ساخته، از انتقال اکسیجن توسط خون به بدن جلوگیری می کند؛ از این رو سبب خفگی و مرگ می گردد:



$$2C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{(g)}$$



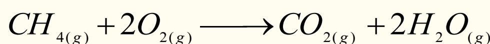
$$CO_{2(g)} + C_{(s)} \longrightarrow 2CO_{(g)}$$



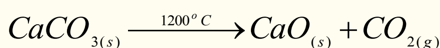
$$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)}$$

کاربن دای اکساید

گاز بی رنگ، بی بو و بی ذایقه بوده، در هوا 0.04% موجود است، از سوختن مواد عضوی و ساختن چونه تولید می گردد:

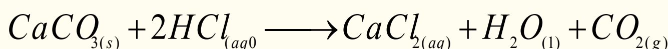


$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$$



$$CaCO_{3(s)} \xrightarrow{1200^o C} CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

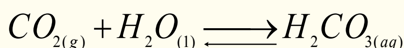
از تاثیر تیزاب‌ها بالای کاربونیت‌ها نیز کاربن دای اکساید حاصل می گردد:



$$CaCO_{3(s)} + 2HCl_{(aq0} \longrightarrow CaCl_{2(aq)} + H_2O_{(1)} + CO_{2(g)}$$

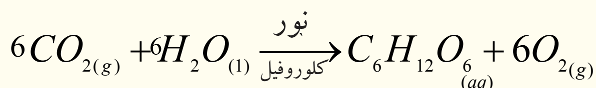
کاربن دای اکساید جامد شده را یخ خشک یا به نام (DryIce) یاد می کند، در آب به خوبی حل می‌شود و این محلول را آب سودا می‌نامند.

کاربن دای اکساید خاصیت تیزابی داشته، با آب تعامل نموده، کاربونیک اسید را می‌سازد:



$$CO_{2(g)} + H_2O_{(1)} \rightleftharpoons H_2CO_{3(aq)}$$

کاربن دای اکساید با آب در عملیهٔ فوتو سنتیز گلوکوز را تشکیل می‌دهد:



$$6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(1)} \xrightarrow[\text{کلوروفیل}]{\text{نور}} C_6H_{12}O_{6(aq)} + 6O_{2(g)}$$



خلاصهٔ فصل دهم

• غیر فلزات عناصری اند که اوربیتال‌های سویهٔ آخری انرژیکی آنهاتوسط الکترون‌ها درحالت پرشدن بوده و با گرفتن الکترون‌ها سویهٔ انرژیکی آخری خویش را به هشت الکترون پوره می‌نمایند.

• عناصر گروپ هفتم اصلی به نام گروپ هلوجن‌ها (Halogens) نیز یاد می‌شوند. هلوجن به معنی (سازندهٔ نمک) بوده که نمک طعام (Table Salt) یکی از مثال‌های آن می‌باشدوعناصر I, Br, Cl, F و At اند.

• عناصرگروپ ششم اصلی را به نام عناصر تشکیل کنندهٔ سنگ‌های معدنی (Chalcogens) یاد می‌نمایند و عبارت از Te, Se, S, O و Po می باشد.

• اوزون در سال (1787)توسط وان موسم(Van Masum) کشف شده، در بلندی $50-100km$ بلند تر از سطح زمین به ضخامت $15-24km$واقع شده و یک طبقهٔ تصفیهٔ شعاعات ماورای بنفش آفتاب را تشکیل نموده است.

• ساختمان الکترونی قشر خارجی عناصر گروپ پنجم اصلی ns^2np^3بوده، در مرکبات نمبرهای اکسیدیشن 5+ الی 3ــ را اختیار می‌نمایند.

• تمام عناصر گروپ پنجم با هایدروجن تعامل نموده، مرکباتی را تشکیل می‌دهند که مرکب مهم آن امونیا است .

•در گروپ چهارم عناصر Sn, Ge, Si, C و Pb شامل است.

• دو الوتروپی کاربن خیلی با ارزش بوده که عبارت از گرافیت و الماس می‌باشد و گرافیت زیر حرارت و فشار زیاد در وقت کم به الماس مصنوعی تبدیل می گردد.

تمرین فصل دهم

سؤالات چهار جوابه

1 - $ns^2\ np^3$ساختمان آخرین قشر الکترونی عناصر گروپ --- می‌باشد.

الف) چهارم ب) ششم ج- هفتم د) پنجم

2 - الماس یکی از الوتروپی‌های -----است.

الف) فاسفورس ب) المونیم ج) کاربن د) آهن

3 - فاسفورس سفید در هوای مرطوب ------- می گردد.

الف) متراکم ب) منفلق ج) گاز د) مایع

4 - نمبر اکسیدیشن سلفر در H_2SO_4 ------ می‌باشد.

الف) 5 ب) 4 - ج) (4+) د) 6 +

5.فورمول فوسیجن........... می‌باشد.

الف) $COCl_{2(g)}$ ب) $CO_{(g)}$ ج) $+Cl_{2(g)}$ د) هیچکدام

6. $H_2O\cdot nSO_3$ به نام........................ یاد می‌شود.

الف) اولیوم ب) (Oleum) ج) اور د) پاسخ الف وب هردو درست است.

7. عناصر گروپ پنجم نمبر اکسیدیشن........ را دارا اند.

الف) 5 + ب) 3 + ج) 3 - د) تماماً

8. سیانایدها مواد........ قوی اند.

الف) سمی ب) زهری ج) الف وب د) هیچکدام

9. هلوجن‌ها معنای زیر را دارد:

الف) نمک ساز ب) نمک ج) غیر نمک ساز د) تولید کنندهٔ سنگ‌های معدنی.

10. محصول تعامل $P_4O_{10(s)}+H_2O_{(1)}\rightarrow$ مرکب زیر می‌باشد:

الف) H_3PO_3 ب) H_3PO_4 ج) P_4 د) هیچ کدام.

11. محصول تعامل $CO_{(g)}+Ca(OH)_{2(ag)}\rightarrow$ عبارت از --- است.

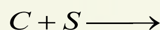
الف) $CaO_{(s)}+CO_{2(g)}+H_{2(g)}$ ب) $CaCO_{3(s)}+H_2O_{(1)}$ ج) $Ca(HCO_3)_{2(ag)}$ د) هیچ کدام

12. CaC_2 به نام ------ یاد می گردد.

الف) کلسیم دای کارباید. ب) کاربایدها ج) کلسیم کارباید. د) الف و ب صحیح اند.

سؤال‌های تشریحی

1. معادلات زیر را تکمیل نمایید:



2 – در مورد خصوصیات خاص غیر فلزات معلومات فشرده ارائه بدارید.

3 – المونیم را به طور فشرده معرفی و استحصال آن را توسط یک معادله توضیح کنید.

4 – ساختمان الکترونی $6P^{5}$ $6S^2$ $5d^{10}$ $xe4f^{14}$ را به شکل تکمیل شده تحریر دارید.

5 – خواص هایدرو کلوریک اسید را توسط یک معادله توضیح کنید.

6 – خاصیت استثنایی عناصر گروپ ششم را با تفصیل بادلایل بیان داشته ونمایندهٔ گروپ (اکسیجن) را معرفی بدارید.

7 – ساختمان مالیکولی اوزون را نوشته و در مورد روابط آن مناقشه نمایید.

8 – خصوصیات خاص عناصر گروپ پنجم را به طور فشرده توضیح نمایید.

9 – نایتروجن در موجودیت کتلست، حرارت و فشار زیاد با هایدروجن کدام مرکب را تشکیل می‌دهد؟ معادلهٔ کیمیاوی آن را بادر نظر داشت شرایط آن بنویسید.

10 – درمورد خصوصیات الوتروپی‌های کاربن معلومات به طور فشرده ارائه بدارید.

عناصر شبه فلزات



در صنف دهم راجع به مشخصات عناصر کیمیاوی معلومات حاصل نمودید ودانستید که عناصر به سه نوع اند که عبارت از فلزات، غیرفلزات وشبه فلزات میباشند. در فصل نهم این کتاب فلزات ودر فصل دهم غیر فلزات توضیح گردید. آیا عناصری هم موجود خواهد بود که هردو خواص (خاصیت فلزی وغیر فلزی) رادارا بوده باشند؟ اگر موجود اند، این‌ها کدام‌ها اند؟ به اساس کدام مشخصات می‌توان آن‌ها را به این نام یاد کرد؟ چطور می‌توان این عناصر را شناخت؟ این عناصر در کدام قسمت جدول مندلیف موقعیت دارند؟ به صورت مشخص این عناصر کدام‌ها اند ودارای کدام مشخصات می‌باشند؟ در این فصل در مورد شبه فلزات معلومات ارائه می گردد و با مطالعۀ مطالب تحریری این فصل به پرسش‌های بالا پاسخ لازم دریافت خواهید کرد.

۱۱– ۲: خواص و ساختمان عناصر شبه فلزات

بعضی از عناصر کیمیاوی بنابر داشتن ساختمان الکترونی خاص شان نظر به شرایط دارای خواص دوگانه (Amphotric)بوده، طوری که در بعضی حالت خواص فلزی ودر حالات دیگر خواص غیر فلزی را از خود نشان می‌دهند. عناصری که دارا ی خواص امفوتریک اند، در وسط جدول پریودیک قرار داشته و دارای نمبر اکسیدشن متحول اند، در صورتی که نمبر اکسیدیشن بلند مثبت را در مرکبات به خود اختیار نمایند، در حقیقت خاصیت غیر فلزی را از خود تبارز داده و ارجاع کننده می‌باشند؛ به طورمثال : عنصر کرومیم نوع عنصر شبه فلزی بوده، باداشتن نمبر اکسیدیشن + 6 در مرکبات خواص غیر فلزی را از خود تبارز داده؛ در حالی که با نمبر اکسیدیشن+ 3 در مرکبات خاصیت امفوتریک را از خود نشان داده، با القلی‌های قوی خاصیت ارجاعی وبا تیزاب‌های قوی خاصیت اکسیدی کننده را نشان می‌دهد.

عناصر شبه فلزات تمایل دارند تا مرکبات کوولانسی را بادیگر عناصر تشکیل دهند و تولید کتیون‌ها (Me^{n+})را کرده نمی‌توانند.



فعالیت

منگان (Mn) نمبرهای اکسیدیشن 7 +، 6+، 4+ و 2+ را در مرکبات به خود اختیار کرده می‌تواند، در کدام نمبرهای اکسیدیشن خاصیت غیر فلزی ودر کدام نمبر اکسیدیشن خاصیت شبه فلزی و در کدام نمبر اکسیدیشن خاصیت فلزی را از خود نشان می‌دهند؟

برای توضیح مطالب بالا جدول ترتیب داده ومثال مرکبات آن را ارائه بدارید.

بورون و سلیکان نیز ازجملهٔ عناصر شبه فلزات اند، دراین فصل راجع به خواص، ساختمان وغیره مشخصات آن‌ها معلومات ارائه می گردد.

۱۱ – ۲ : عنصر بورون

عناصر گروپ III اصلی دارای ساختمان الکترونی قشرولانسی ns^2np^1بوده و بورون نخستین عنصراین گروپ است که خواص عنا صر شبه فلزی را دارا می‌باشد. ساختمان الکترونی آن $({}_5B\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^1)$است. جدول زیر بعضی از مشخصات این عنصر را نشان می‌دهد:

جدول (11 – 1) بعضی از مشخصات عنصر بورون.

مشخصات / عنصر	ذوبان	غلیان	شاع اتومی ppm	شعاع آیونی ppm	انرژی آیونایزیشن: اولی Kj/mol	انرژی آیونایزیشن: دومی Kj/mol	انرژی آیونایزیشن: سومی Kj/mol	پوتانشیل الکترود	$\frac{M^{3+}}{M}$
بورون	2300	2550	80	-	801	2422	3657	-	-

اکسایدها وهایدروکساید آن خاصیت تیزابی را دارا بوده وبا هایدروجن مرکبات مختلف دوعنصری را تشکیل می‌دهد. $3 \cdot 10^{-4}\%$ قشر زمین را تشکیل داده است. سنگ‌های معدنی بورون عبارت از بورات‌ها از قبیل کرنالیت $(Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O)$، بورکس $(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)$، کولماتیت $(Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O)$ و والکسیت $(CaNaB_5O_9 \cdot 4H_2O)$ است، بورون متبلور خالص را از ارجاع مرکب BBr_3 به وسیلهٔ هایدروجن بالای رشته‌های فلز تنگستن داغ (1500^0C) به دست می‌آورند:

$$2BBr_3(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2B(s) + 6HBr(g)$$

بلورهای که بالای سطح تنگستن تشکیل می‌گردد، دارای رنگ سیاه بوده وجلای فلزی را دارا می‌باشد.

ساختمان سه نوع الوتروپی بلوری بورون شناخته شده است که یک نوع دیگر آن نیز کشف گردیده است. در هر یک از بلورهای آن 12 اتوم بورون شامل است که در بیست وجهی‌های منظم (شکل‌های سه بعدی هر یک با بیست وجه مثلث متساوی الاضلاع) ترتیب گردیده است. شکل (11 - 1) را مشاهده نمایید.

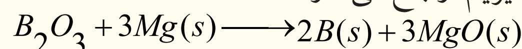
۱۱– ۲ –۱ : مرکبات بورون

بورون به حرارت‌های بلند (حدود 2000^0C) بالای بیشتر فلزات تأثیر انداخته و بوروناید‌ها را تشکیل می‌دهد، این اجسام بسیار سخت وبا ثبات می‌باشند. در ساختمان کرستالی بعضی بوروناید‌های فلزات اتوم‌های بورون در داخل شبکه‌ها قرار می‌گیرند. مگنیزیم بوروناید (MgB_2) برخلاف دیگر بوروناید‌ها هایدرولیز شده، مرکبات مختلف هایدراید را تشکیل می‌دهد.

شکل (12 – 8) ساختمان بلوری الوترویی بور که به اساس انگیزه‌های 12 اتومی ساخته شده است.

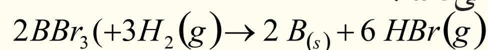
سنگ‌های معدنی بورون به نام Borax وکرنالیت (Kernalite) $(Na_2B_4)O_7 \cdot XH_2O)$ یاد می‌شود که درآنها X می‌تواند قیمت 10 ویا 7 را داشته باشد. این سنگ‌ها درنواحی آتش فشان یافت می‌شوند.

بورون را طوری به دست می‌آورند که سنگ‌های معدنی آن را به کمک تیزاب‌ها به اکساید بورون تبدیل نموده وبعداز آن اکساید بورون را توسط مگنیزیم ارجاع می‌سازند:



$$B_2O_3 + 3Mg(s) \longrightarrow 2B(s) + 3MgO(s)$$

روش دیگر استحصال آن طوری است که مرکبات هلوجن دار آن را باهایدروجن از سیستم‌های کرم مقاوم؛ به طورمثال : تنکستن به حرارت بلند عبور می‌دهند:



$$2BBr_3(+3H_2(g) \rightarrow 2\ B_{(s)} + 6\ HBr(g)$$

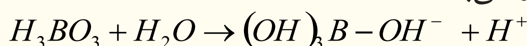
بورون دارای چندین نوع الوترویی بوده، بعضی ازالوترویی آن دارای رنگ خاکستری جامد اند ونقطهٔ ذوبان آن بلند می‌باشد وبعضی دیگر آن به شکل پودرقهویی تیره بوده که شبکه بلوری آن از 12 اتوم ساخته شده است.

الیاف بورون را درمواد پلاستیکی قرار می‌دهند که مقاومت آن را حتا ازفولاد بیشتر می‌سازد وبه مراتب ازالومینیم سبک تراست واین مواد درساختن بدنه طیاره وسفینه‌های فضایی استعمال می گردند.

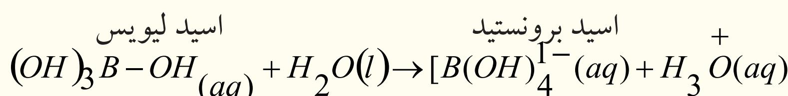
۱۱–۲–۱–۱: اکسایدهای عنصر بورون

چون بورن شبه فلز بوده، اکساید آن خاصیت تیزابی را دارا می‌باشد، بعد ازبورون، الومنیم درگروپ IIIقراردارد، که اکسایدهای آن خاصیت امفوتریک را دارا است.اکسایدهای الومینیم ازاهمیت خاص برخورداربوده؛ زیرا الومینیم خالص ازآن‌ها به دست می‌آید.

بوریک اسید(H_3BO_3)را می‌توان ازانحلالیت سنگ بورکس درتیزاب گوگرد به دست آورد. این مرکب بلورسفید جامدی است که در $171^{\circ}C$ذوب می گردد.مالیکول $B(OH)_3$ باجذب جوره الکترون آزاد مالیکول آب به حیث اسید لیویس عمل نموده وکامپلکس را تشکیل می‌دهد که خاصیت اسید برونستید را دارا می‌باشد:



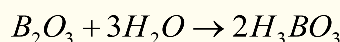
$$H_3BO_3 + H_2O \rightarrow (OH)_3B-OH^- + H^+$$



$$(OH)_3B-OH_{(aq)} + H_2O(l) \rightarrow [B(OH)_4^{1-}(aq) + H_3\overset{+}{O}(aq)$$

بوریک اسید مانع از پیشرفت شعله درمواد چوبی؛به طورمثال: کاغذها می گردد، برای پایین آمدن خطرآتش سوزی از5 % بوریک اسید درخمیره کاغذ ویا درمواد عایق حرارتی منازل استفاده می‌شود.

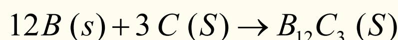
اکسایدهای غیرفلزات را به نام تیزاب‌های بدون آب (انهایدراید اسید)$(Anhyaideac\ ide)$ یاد می‌نمایند. اگر اکسایدهای غیر فلزات هایدریشن گردد، تیزاب‌های مربوط آن‌ها حاصل می گردد:



$$B_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3BO_3$$

۱۱–۲–۱–۲ : مرکبات مهم دیگر عنصر بورون

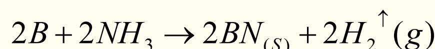
۱– بورن کارباید : اگر عنصر بورن به حرارت بلند با عنصرکاربن تعامل داده شود، بورن کارباید $(B_{12}C_3)$ حاصل می گردد. این مرکب اجسام جامد سخت بادرجهٔ ذوبان بلند را تشکیل داده است:



$$12B\ (s) + 3\ C\ (S) \rightarrow B_{12}C_3\ (S)$$

ساختمان فضایی بورن کارباید مشابه ساختمان فضایی B_{12}بوده که درآن اتوم‌های کاربن فضای خالی بین اتوم‌های B را اشغال نموده است.

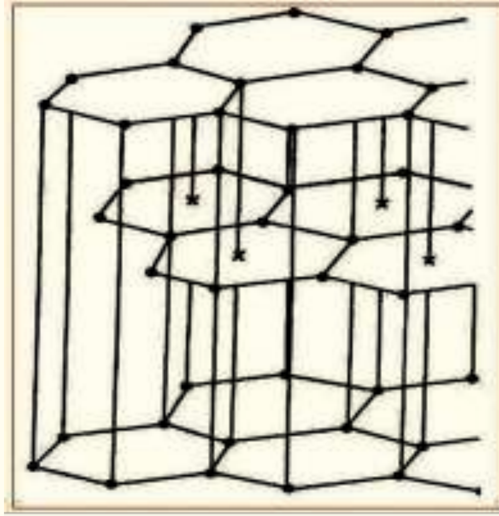
اگر عنصر B را با امونیا الی تبارز رنگ سفید حرارت دهیم، مرکب بورون نایتراید (BN) حاصل می‌شود. که پودرسفید رنگ است:



$$2B + 2NH_3 \rightarrow 2BN_{(S)} + 2H_2^{\uparrow}(g)$$

ساختمان فضایی مرکب BN مشابه به گرافیت بوده وشش وجهی می‌باشد که دربین دو اتوم بور یک اتوم نایتروجن قرار دارد. برخلاف گرافیت BN رنگ سفید رادارا بوده و عایق برق می‌باشد.

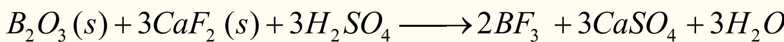
شکل زیر ساختمان فضایی BNرا نشان می‌دهد.این جسم دراثرفشار زیاد به بلورهای مشابه به الماس مبدل شده که به نام $(Borazon)$ یاد می گردد:



شکل(11. 2) شکل فضایی $(Borazon)$

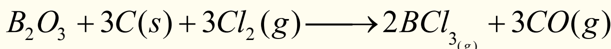
۲ – هلایدهای عنصر بورون

هلایدهای بورون درنتیجهٔ سنتیزمستقیم B و هلوجن‌ها حاصل می‌گردد، طوری که عنصر B را درحرارت بلند با هلوجن‌ها تعامل می‌دهند، درنتیجه هلایدهای آن حاصل می‌گردد. مهم‌ترین هلاید بور BF_3 است که به حیث کتلست ازآن استفاده به عمل می‌آید، این مرکب را قرارمعادلهٔ زیر به دست می‌آورند:



$$B_2O_3\,(s) + 3CaF_2\,(s) + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2BF_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O$$

بورترای کلوراید (BCl_3) را قرار معادلهٔ زیر به دست می‌آورند:

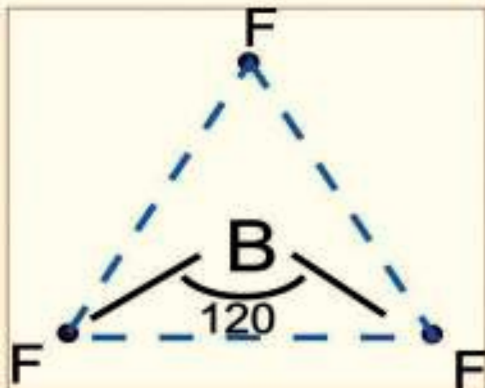


$$B_2O_3 + 3C(s) + 3Cl_2\,(g) \longrightarrow 2BCl_{3(g)} + 3CO(g)$$

مالیکول‌های هلایدهای بور مثلثی بوده که درآنها اوربیتال خالی $2P$ عمود بالای سطح مالیکول قراردارد، این اوربیتال خالی خاصیت اسید لیویس رابه مرکب بخشیده است.

ساختمان بورون فلوراید

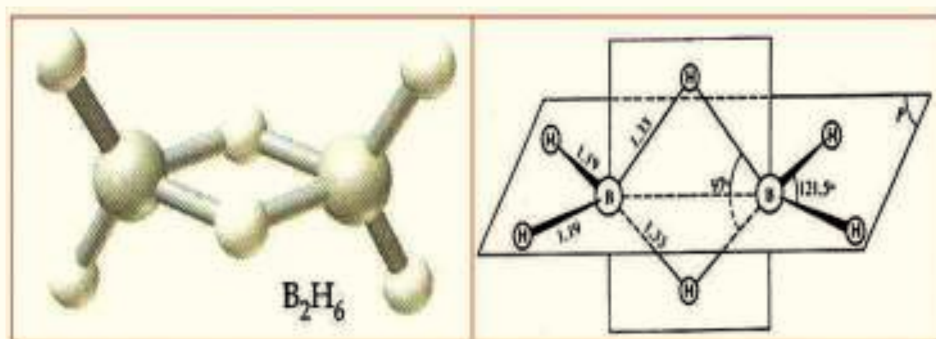
مالیکول BF_3 ساختمان مسطح پیوسته را دارا بوده، طوری‌که اتوم‌های فلورین با فاصله‌های مساوی $1.29\,°A$ در رأ س یک مثلث متساوی الاضلاع قرار داشته واتوم بور درمرکزآن با زاویه $120°$ ازهرسه اتوم فلورین قرار گرفته است. درشکل(11 - 3) وضعیت اتوم‌های فلورین نسبت به اتوم بورون درمالیکول BF_3 دریک سطح نشان داده شده است:



شکل (11 - 3) : وضعیت اتوم‌های فلورین درمالیکول BF_3

همین ساختمان مسطح در مرکبات دیگر گروپ (III) اصلی (Ti, In, Ga, Al) نیزبه چشم می‌خورد

وهم درمالیکول مرکبات اکسیجن دار؛ به طور مثال: $\left(BO_3^{3-}, CO_3^{2-}, NO_3^{1-}, SO_3^{2-}\right)$ دیده می‌شود.
درمرکبات BH_3، BCl_3 و BF_3 درحالت گازی به دو مالیکول‌های دای میر ($Dimer$) پیدامی‌شود.
بعضی به شکل B_2F_6, B_2Cl_6, B_2H_6 ملاحظه می گردد. کواردینیشن اتوم‌های هایدروجن یا کلورین ویا فلورین دراطراف اتوم بورون چهار وجهی غیرمنظم است. شکل‌های زیر ساختمان مالیکول (B_2H_6) بور را درحالت گازی نشان می‌دهد:



شکل (11 - 4) سویه‌های انرژیکی اوربیتالها فلورین، بور واوربیتال‌های مالیکولی B_2H_6

هایدرایدهای عنصربورون

علاوه ازمرکب دایمیر $(BH_3)_2$ یعنی B_2H_6، مرکب $B_{10}H_{12}$ که به نام دیکا بورون هایدراید یاد می‌شود، نیز موجود است، این مرکبات به شکل آیون نیزموجود بوده که مهم ترین آن عبارت از BH_2^-، شکل $NaBH_2$ موجود می‌باشد، این مرکب جامد بلوری سفید رنگ است وازتعامل NaH و BCl_3 حاصل می‌شود:



$$4NaH + BCl_3 \rightarrow NaBH_2 + 3NaCl + H_2\uparrow$$

فعالیت

معادلات کیمیاوی تعاملات زیر را بنویسید.

الف - B_2O_3 با Mg درموجودیت حرارت　　ب - $B\,Br_3$ با H_2 درموجودیت حرارت

ج - B و N_2 در موجودیت حرارت

۱۱-۲-۲: عنصرسلیکان

عنصرسلیکان ($Silican$) باعنصر کاربن ($Carbon$)، عناصرسب گروپ جرمینیم ($Germanium$)، قلعی (Tin) سرب ($Lead$) یک جا درگروپ IV اصلی قرار دارد که جدول زیر خواص

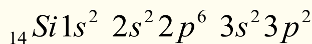
فزیکی ومشخصات آن را به خوبی ارائه می‌دارد:

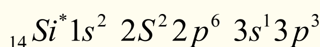
جدول (11 – 4) مشخصات عناصر گروپ IV اصلی

عنصر / مشخصات	Si	Ge	Sn	Pb
نمبر اتومی	14	32	50	82
کتله اتومی	$28.086^{\circ}C$	72.59	118.691	207.19
ساختمان الکترون	$Ne3s^2 3p^2$	$Ar3s^2 4p^2$	$Kr3d^{10} 5s^2\ 5p^2$	$Xe4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
نمبر اکسیدیشن	+4	+4	+4 +2	+4 +2
درجهٔ غلیان	$2680C^{\circ}$	$3830C^{\circ}$	$2270C^{\circ}$	$1725C^{\circ}$
درجهٔ ذوبان	$1410C^{\circ}$	$1410C^{\circ}$	$231.9C^{\circ}$	$327.4C^{\circ}$
کثافت	1.33	5.32	7.30	11.4

طوری که از این پیش گفته شد، عناصراول هر گروپ دارای خواص متفاوت ازعناصر دیگر همان گروپ است. کاربن که عنصر اول گروپ IV اصلی است دارای خواص متفاوت ازعناصر دیگرهمین گروپ است؛ به طور مثال: بین اتوم‌های کاربن رابطه دوگانه $(C=C)$ موجودبوده، درحالی که این نوع رابطه بین اتوم‌های Si دیده نمی‌شود. CO_2 گازپایداربوده که درموقع تنفس آزاد می گردد، درحالیکه SiO_2 متشکل از روابط $O-Si-O$ وماده جامد معدنی بوده که قشرزمین را تشکیل داده است.

ساختمان الکترونی سلیکان در حالت عادی وتحریک قرار زیر است:


$_{14}Si\,1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^2$


$_{14}Si^*1s^2\ 2S^2 2p^6\ 3s^1 3p^3$

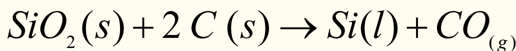
قشر خارجی (ولانسی) عنصر سلیکان $3s^2 3p^2$ بوده وهرچهار الکترون روابط چهارگانه را که عین ارزش رابطه یی را دارا اند، با اتومها برقرارمی سازند. دوعنصر اول این گروپ رابطه چهارگانه برقرارنموده درحالی که عناصرمتباقی این گروپ الکترون‌های اوربیتال‌های S شان میل تشکیل رابطه را ندارند؛ زیرابه هسته نزدیک اند؛ چون نمبراتومی درعناصرعین گروپ از بالابه طرف پایین زیاد شده، اختلاف انرژیکی اوربیتال‌های S و P دیده می‌شود، الکترون‌های S تمایل کمتری برای تشکیل رابطه ازخود نشان می‌دهند.

سلیکان عنصر شبه فلز بوده که رنگ سبز تیره مایل به آبی را دارا است، این عنصر در سیاره‌ها زیاد یافت شده و در طبیعت بیشتر به شکل اکساید (SiO_2) یافت می گردد ویک مادهٔ سخت وشکننده می‌باشد، این اکساید دارای درجهٔ غلیان بلند ویک مادهٔ مهم در صنعت شیشه سازی بو ده، سلیکان

نیمه هادی برق است.

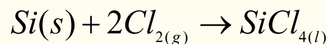
شیشه‌های معمولی (شیشه‌های کلکین‌ها) از ذوب نمودن سلیکان با چونهٔ آب نارسیده (CaO) وسودیم کاربونیت (Na_2CO_3) به دست می‌آید. شیشهٔ پایرکس (ضد حرارت) را طوری به دست می‌آورند که سلیکان را با بورون اکسی ارسیناید $(B^3O)_3 A_s$، الومینیم اکساید و سودیم اکساید یک جا ساخته، الیاژ شیشهٔ پایرکس ساخته می‌شود. شیشهٔ پایرکس نسبت به شیشهٔ معمولی دارای مقاومت زیاد است.

سلیکان به شکل ترکیبی درزمین زیاد بوده که به شکل سلیکات‌ها درصخره‌ها وبه شکل SiU_2 درروی زمین به ملاحظه می‌رسد. سلیکان خالص را ازارجاع کوارتزیت و کوارتز دانه دار ذوب شده درموجودیت کاربن به دست می‌آورند:



$$SiO_2(s) + 2\,C\,(s) \rightarrow Si(l) + CO_{(g)}$$

محصول خالص سلیکان (Si) را توسط کلورین به سلیکان تتراکلوراید مبدل می‌سازند:



$$Si(s) + 2Cl_{2(g)} \rightarrow SiCl_{4(l)}$$

محصول حاصله را تقطیرنموه وآن را با هایدروجن ارجاع می‌نمایند که سلیکان خالص حاصل می‌گردد. ازاین عنصر درساختن ترانزیستورهای برقی استفاده به عمل می‌آورند؛ همچنان از سلیکان در ساختن حجره‌های آفتابی غرض استحصال انرژی آفتاب استفاده می‌نمایند. سلیکان که برای این منظور به کارمی رود، باید از 1ppm نا خالص درآن کمترباشد.

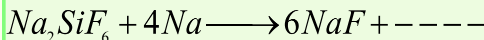


شکل (3 - 5) حجره‌های آفتابی غرض استحصال انرژی آفتاب

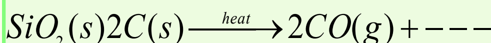


فعالیت

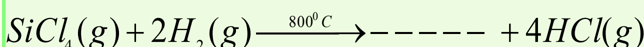
یکی از محصولات تعاملات زیر مجهول است، آن را دریافت و در معادلهٔ مربوطه علاوه نماید.



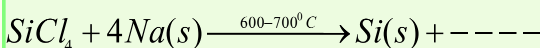
$$Na_2SiF_6 + 4Na \longrightarrow 6NaF + ----$$



$$SiO_2(s)2C(s) \xrightarrow{heat} 2CO(g) + ---$$



$$SiCl_4(g) + 2H_2(g) \xrightarrow{800^0 C} ----- \ + 4HCl(g)$$

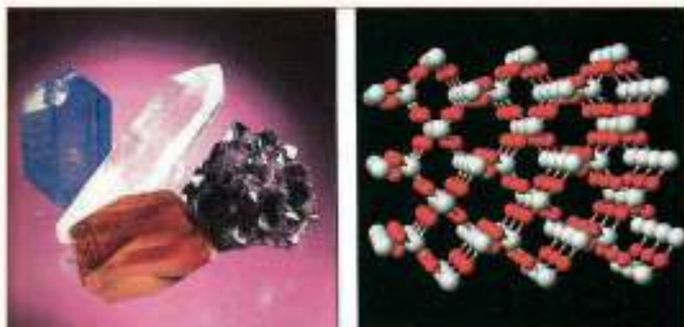


$$SiCl_4 + 4Na(s) \xrightarrow{600-700^0 C} Si(s) + ----$$

اکساید سلیکان (SiO_2)**:** این اکساید به حالت جامد با شبکه سه بعدی بالا العاده پایدار بوده، درشبکه بلوری (SiO_2)، سلیکان عین حالت اتوم‌های کاربن را که کاربن آن را در الماس دارد، دارا بوده، بااین تفاوت که بین هردو اتوم Si یک اتوم اکسیجن قرار دارد. ساختمان بلوری کوارتزشکل شناخته شده

(SiO_2) بوده؛ زیرا باکمی تفاوت ساختمان الماس را دارا است.

SiO_2 به حرارت $1983C^{\circ}$ مطلق ذوب می گردد. درموقع سرد شدن شکل بلوری نداشته ومانند شیشه امورف(بی شکل) است. نسبت استحکام رابطهٔ اکسیجن وسلیکان در SiO_2 فعالیت کیمیاوی آن کمتر است وتنها هایدروکلوریک اسید وگاز فلورین به حرارت بلند بالای آن تاثیر انداخته می‌تواند. SiO_2 عایق برق بوده، ضریب انبساط آن کم است، اشعهٔ X و اشعه ماورای بنفش به آسانی از آن عبور می‌نمایند.



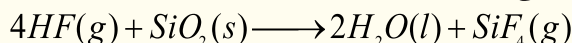
شکل (6-11) ساختمان بلوری کوارتز و استقرار اتوم‌های سلیکان و آکسیجن در مالیکولهای آن‌ها

سلیکان دای اکساید به چندین شکل در طبیعت موجود بوده که به نام‌های سنگ آتش افروز(سنگ چقمق)، عقیق، پشم، عقیق رنگارنگ، ریگ و کوارتز می‌باشند.

گرچه سلیکان دای اکساید خاصیت اسیدی دارد؛ اما کدام تیزابی از آن ساخته نشده است، این اکساید به طور مستقیم بالای آب تأثیر نمی‌نماید؛ در صورت اسیدی نمودن محلول آبی سلیکات‌ها محلول آبدار SiO_2 تشکیل می گردد.

خواص کیمیاوی

سلیکان دای اکساید در آب ویا اسیدها حل نمی گردد. سلیکان دای اکساید با هایدروجن فلوراید تعامل نموده، سلیکان ترا فلوراید وآب را تولید می‌نماید.



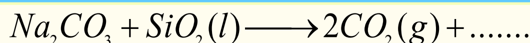
$$4HF(g)+SiO_2(s)\longrightarrow 2H_2O(l)+SiF_4(g)$$

سلیکات‌ها را می‌توان از حرارت دادن اکسایدهای فلزی و کار بونیت‌های فلزی با SiO_2 به دست آورد. بعضی از سلیکات‌ها به ویژه سلیکات‌های عناصر گروپ اول اصلی درآب منحل اند. انواع مختلف اجسام سلیکات‌ها در طبیعت موجود است که پایهٔ اساسی تشکیل دهندهٔ ساختمان آن را $SiO_4{}^{2-}$ چهار وجهی تشکیل داده است. آیون سادهٔ $SiO_4{}^{2-}$ در بعضی از معادن (به طور مثال: زیرکون $ZrSiO_4$) موجود می‌باشد.

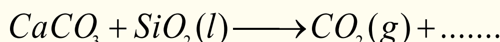


فعالیت

معادلات کیمیاوی زیر را تکمیل نموده و خواص کیمیاوی سلیکان دای اکساید را درآنها توضیح نمایید:



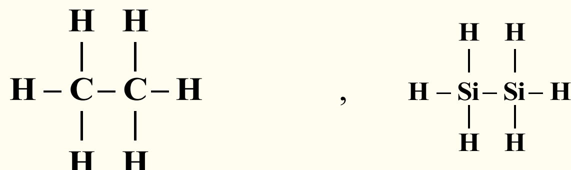
$$Na_2CO_3 + SiO_2(l) \longrightarrow 2CO_2(g) + ...$$



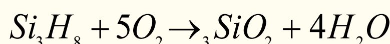
$$CaCO_3 + SiO_2(l) \longrightarrow CO_2(g) + ...$$

هایدراید سلیکان

هایدراید سلیکان به نام سیلان (Silane) یادشده که به هایدروکاربن‌ها مشابه می‌باشد:

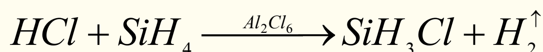


سیلان‌ها دارای فورمول عمومی (Si_nH_{2n+2})بوده که با فورمول هایدروکاربن‌های مشبوع (C_nH_{2n+2})مشابهت دارد؛ اما با این تفاوت که درهایدروکاربن‌های مشبوع n می‌تواند هرقیمت را دارا باشد؛ لیکن درسیلان‌ها n الی 6 قیمت گرفته و Si_6H_{14} را تشکیل کرده می‌تواند؛ زیرا رابطه Si–Si ضعیف بوده ومرکبات بزرگ را تولید کرده نمی‌تواند وهم رابطه دوگانه وسه گانه بین اتوم‌های Si برقرار شده نمی‌تواند. سیلان‌ها مواد بی رنگ بوده وفعال می‌باشد، در موجودیت هوا احتراق می‌نمایند:



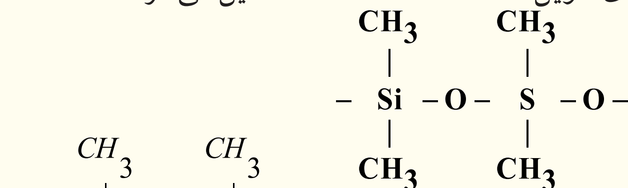
$$Si_3H_8 + 5O_2 \rightarrow {}_3SiO_2 + 4H_2O$$

سیلان‌ها به شکل تعامل انفجاری با هلوجن‌ها تعامل می‌نمایند. درصورتی که Al_2Cl_6 به حیث کتلست درمحیط موجود باشد، تعامل آن با هایدروکلوریک اسید قابل بازرسی بوده وکلورسیلان مشابه به کلورو میتان را تولید می‌نمایید:



$$HCl + SiH_4 \xrightarrow{Al_2Cl_6} SiH_3Cl + H_2\uparrow$$

الکان‌ها نیز می‌توانند اتوم‌های هایدروجن سیلان را تعویض نمایند ومرکبات $(CH_3)_3SiH$ وغیره را تولید نمایند، این نوع مرکبات درصنعت ازاهمیت خاص برخوردار بوده؛ زیرا هایدرولیز $(CH_3)_2SiCl_2$ آن‌ها مالیکول‌های بزرگ را تشکیل می‌دهد که به نام سلیکون یاد شده؛ به طور مثال: ازهایدرولیز $(CH_3)_2SiCl_2$ زنجیرهای طویل $-Si-O-Si-O-$ تشکیل می گردد:



ازهایدرولیز $(CH_3)_2SiCl_2$ زنجیرشبکه دردوبعد تشکیل می گردد:

$$\begin{array}{ccccccc} & CH_3 & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ -O- & Si & -O- & Si & -O- \\ & | & & & \\ & O & & & \\ & | & & & \\ -O- & Si & -O- & Si & -O- \\ & | & & | & \\ & CH_3 & & CH_3 & \end{array}$$

تمام سلیکون‌ها عایق ومانع ازنفوذ آب شده وفعالیت کیمیاوی نداشته وبه حیث پوشش محافظه وی درکارهای ساختمانی به مصرف می‌رسند.



خلاصهٔ فصل یازدهم

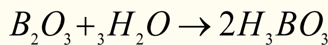
* بعضی از عناصر کیمیاوی بنابر داشتن ساختمان الکترونی خاص شان نظر به شرایط دارای خواص دوگـــانه (Amphotric)بوده، طوری که دربعضی حالت خواص فلزی ودر حالات دیگر خواص غیر فلزی را از خود نشان می‌دهند.

عناصری‌که در وسط جدول پریودیک قرار داشته و دارای نمبر اکسیدیشن متحول اند، دارا ی خواص امفوتریک میباشند وبه نام شبه فلزات نیز یاد می‌شوند.

* بورون اولین عنصر گروپ III است که خواص عنا صر شبه فلزی را دارا می‌باشد و ساختمان الکترونی آن $({}_5B\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^1)$است.

* اکسایدها وهایدروکساید بورون خاصیت تیزابی را دارا بوده وبا هایدروجن مرکبات مختلف دوعنصری را تشکیل می‌دهد. $3\cdot10^{-4}\%$قشر زمین را تشکیل داده است. سنگ‌های معدنی بورون عبارت از بورات‌ها از قبیل کرنالیت $(Na_2B_4O_7\cdot4H_2O)$، بورکس $(Na_2B_4O_7\cdot10H_2O)$، کولماتیت $(Ca_2B_6O_{11}\cdot5H_2O)$است.

* اگر اکسایدهای شبه فلزات و غیر فلزات هایدریشن گردد، تیزاب‌های مربوط آن‌ها حاصل می‌گردد.



$$B_2O_3 + {}_3H_2O \rightarrow 2H_3BO_3$$

* عنصر سلیکان $(Silican)$درگروپ IV اصلی قرار دارد که از جملهٔ عناصر شبه فلزی است.

* شیشه‌های معمولی (شیشه‌های کلکین‌ها) از ذوب نمودن سلیکان با چونهٔ آب نارسیده (CaO) وسودیم کاربونیت (Na_2CO_3)به دست می‌آید.

* SiO_2به حرارت $1983^\circ C$مطلق ذوب می‌گردد. درموقع سرد شدن شکل بلوری نداشته ومانند شیشه امورف است. نسبت استحکام رابطه اکسیجن وسلیکان در SiO_2 فعالیت کیمیاوی آن کمتر است وتنها هایدروکلوریک اسید وگازفلورین به حرارت بلند بالای آن تاثیر انداخته می‌تواند.

* سیلان‌ها دارای فورمول عمومی (Si_nH_{2n+2})بوده که با فورمول هایدروکاربن‌های مشبوع (C_nH_{2n+2})مشابهت دارد.

* الکان‌ها نیز می‌تواند اتوم‌های هایدروجن سیلان را تعویض نمایند ومرکبات $(CH_3)_2SiH_2$وغیره را تولید نمایند.

سؤالات فصل یازدهم
سؤالات چهار جوابه

1 – عناصر شبه فلزات تمایل دارند تا مرکبات ----را بادیگر عناصر تشکیل دهند
الف – آیونی ب – کوولانسی ج – کواردینیشن د – هیچکدام

2 – ساختمان الکترونی بورون ---- است.
الف – $_5B\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^1$ ب – $_5B\ 1s^2\ 2p^3$ ج – $_5B\ 1s^2\ 2s^2\ 3d^1$ د – تماما"

3 – کدام یکی از فورمول‌های زیر مربوط به کرنالیت Kernalite است ؟
الف – $(CH_3)_2SiCl_2$ ب – $(CH_3)_3SiCl_2$ ج – $(Na_2B_4)O_7 \cdot XHO)$ د – Si_6H_{14}

4 – یکی ازمحصولات تعامل $SiO_2(r)+2C(s)\rightarrow Si(l)+---$ عبارت است از :
الف – $CO_{(g)}$ ب – $CO_{2(g)}$ ج – $SO_{2(g)}$ د – $SO_{3(g)}$

5 – سلیکات‌های عناصر گروپ اول اصلی درآب ---------- اند
الف – غیر منحل ب – کم منحل ج – منحل د – اصلا" سخت وهیچ حل نمی‌شوند

6 – شیشه‌های معمولی (شیشه‌های کلکین‌ها) از ذوب نمودن ------ با چونهٔ آب نارسیده (CaO) وسودیم کاربونیت (Na_2CO_3) به دست می آید.
الف – الومینیم اکساید ب – سلیکان ج – آب د – الومینیم هایدروکساید

7 – یکی از محصول تعامل $Si_3H_8+{}_3O_2\rightarrow{}_3SiO_2+----$ عبارت از --- است.
الف – $4H_2O$ ب – $2H_2O$ ج – H_2O د – H_2O_2

8 – گرچه سلیکان دای اکساید دارای خاصیت اسیدی است اما هیچ ----- از آن ساخته نه شده است.
الف – تیزابی ب – تیزابی‌های مختلف ج – القلی د – نمک

9 – تمام سلیکون‌ها عایق ومانع ازنفوذ آب شده وفعالیت ----- ندارد.
الف – فزیکی ب – کیمیاوی ج – حیاتی د – تماما" درست است

10 – الکان‌ها نیز می‌تواند اتوم‌های هایدروجن سیلان را تعویض نمایند ومرکبات ---را تولید نمایند.
الف – $(CH_3)_2SiH$ ب – $(CH_3)SiH_2$ ج – $(CH_3)_3Si$ د – تماما"

سؤالات تشریحی

1 – ساختمان B_2H_6 تحریر وتوضیح نمایید.

2 – آیونایزیشن بوریک اسید را توسط معادله نشان دهید.

3 – یکی از مرکبات بورون دارای 22.2% بورون و77.8% فلورین را دارا است. کتلهٔ 280mL آن مساوی به 1.22g است، فورمول مالیکولی آن را دریافت نمایید.

4 – یکی از هایدرایدهای بورون 81.2% بورون دارد، کتلهٔ یک نمونهٔ آن به حجم 25mL در شرایط ستندرد 1.22g است، فورمول مالیکولی آن را دریافت نمایید.

5 – SiC چه قسم مرکب است.

6 – هایدرایدهای سلیکان را توضیح نمایید.

7 – کدام خواص‌های سلیکان نشان دهندهٔ خواص شبه فلزات آن است.

مآخذ

1 - Eksi Bulent Year, Aydin Muhamment, Celik Mecdet. Chemical Reacrins and Compounds. Zambak. Turky, 2006.

2- Patli Ugur Hulusi, Nazli Ayhand and others. Metals. Zambak. Turky, 2003.

3 - Raymond chang. Gerneral Chmistry (third edition).McGraw Hill Companies,. U.S.A., 2003.

4 - Zumdahl Steven S. Chemisrty (third edition) U.S.A., 1993.

5 - King G.Brooks, William E. Caldwell, Max B.Williams. College Chemistry(seventh edition) D. Van Nostrand Company. New York, 1977.

6 - Akhmetov N. S. General and Inorganic Chemstry(third Edition). Mir Publishers. Moscow , 1987.

7 - Bown Theodore L., H. Eugene LeMay,Jr. Chemistry, The Central Ccience(eight edition). Printice-Hall. New Jersrey, 2000.

8 - Oxtoby David W., Wade A. Freeman. Chemistry, Science of Change(third edition). Emily Barrose. U.S.A., 1998.

9 - Ebbing Darrel D., Mark S.Wrighton. General Chemistry(fifth edition). Mifflin Company. U.S.A., 1996.

10 - Kotz John C., Paul Treichel, Jr. Chemistry and chemical Reactivity(fourth edition). Harcourt Barace and Company.U.S.A., 1999.

11- William L.Masterton, Gecile N. Hurley. Chemistry(Principles and Reactions) Saunders College Publishing. U.S.A., 1989.

12- David Goldberg E., Fundamental of Chemistry. McGraw- Hill Companies. U.S.A., 2001.

13- Hill John W., Kolb Dorisk. Chemistry For Changing times (seventh edition). U.S.A., 1979.

14 - علوم تجربی. محمودامانی، غلام علی محمود زاده، نعمت الله ارشدی و دیگران. سال سوم دورهٔ راهنمای تحصیلی، تهران، 1386.

15 - کیمیای عمومی. مولف: پوهندوی دیپلوم انجنیر عبدالمحمد عزیز، پوهنتون کابل، سال 1387.